

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO TECNICO-ECONOMICO DE LA PRODUCCION DEL
POLVO DE TUNGSTENO EN MEXICO

39

T E S I S P R O F E S I O N A L

Que para obtener el título de:

INGENIERO QUIMICO

P r e s e n t a

RAFAEL ENRIQUE BLANQUET PAREDES.

MEXICO, D. F. 1974.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS. Tesis
AÑO. 1974
PECPA.
PRG. Met 36



QUIMICA

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE

PRESIDENTE PROF.	EDUARDO ROJO Y DE REGIL
V O C A L "	ALBERTO OBREGON PEREZ
SECRETARIO "	KURT H. NADLER GUNDEISHEIMER
1er. SUPLENTE "	ENRIQUE A. MARTINEZ MARTINEZ
2o. SUPLENTE "	MARIO RAMIREZ OTERO

SITIO DONDE SE DESARROLLA EL TEMA:

BIBLIOTECA DE LA FACULTAD DE QUIMICA, UNAM., SRIA. DE INDUSTRIA Y COMERCIO, CONSEJO NACIONAL DE RECURSOS NO RENOVABLES, SEPNAL; COMISION FOMENTO MINERO Y DIRECCION GENERAL DE MINAS DE LA SEPNAL

NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL SUSTENTANTE.

RAFAEL ENRIQUE BLANQUET PAREDES

NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL ASESOR DEL TEMA.

PROF. ING. ALBERTO OBREGON PEREZ.

Agradezco muy afectuosamente
al Ing. Alberto Obregón Pé--
rez, su atinada dirección pa
ra la realización del presente
trabajo.

Con todo cariño:

A mis padres y hermanas

A mis tíos y primos

A Sonia

ESTUDIO TECNICO-ECONOMICO DE LA PRODUCCION DEL POLVO
DE TUNGSTENO EN MEXICO

I N D I C E

	<u>Págs</u>
I.- <u>I N T R O D U C C I O N</u>	1
II.- <u>G E N E R A L I D A D E S</u>	3
III.- <u>E S T U D I O D E M E R C A D O</u>	6
a) Producción interna del país ✓	6
b) Importaciones en volúmen y en valor ✓	6
c) U s o s ✓	11
d) Sustitutos	13
e) Principales usos del polvo de tungsteno en México	14
f) Principales consumidores	15
g) Distribución geográfica de los consumidores ✓	17
h) Historia de precios	17
i) <u>Proyección de la demanda</u>	21
i _a) Método de Regresión Lineal Simple.	21
i _b) Método cuadrático.- Parábola.	27
i _c) Método de la proporción relativa con respecto al consumo	33

	<u>Pág.</u>
IV.- <u>ESPECIFICACIONES DE CALIDAD PARA POLVOS Y ALEACIONES DE TUNGSTENO.</u>	37
a) Especificaciones con respecto a la pureza química.	39
b) Especificaciones con respecto a -- las propiedades físicas.	40
c) Medición de las propiedades del -- polvo de tungsteno.	42
d) Especificación del polvo de tungsteno en México.	45
V.- <u>REVISION DE TECNOLOGIAS EXISTENTES.</u>	47
a) Proceso por reducción con carbón a partir del ácido túngstico.	47
b) Proceso de reducción por acción -- del hidrógeno a partir del óxido - túngstico.	50
c) Proceso de reducción electrolítica	54
d) Proceso de electrólisis a fusión.	55
e) Descripción del proceso.	60
f) Selección del proceso más adecuado para el mercado en México.	60
VI.- <u>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.</u>	62
 <u>A P E N D I C E S.</u>	 65
 <u>B I B L I O G R A F I A.</u>	 79

I. - INTRODUCCION

La metalurgia es una de las actividades que más desarrollo ha tenido en el mundo, debido a la gran utilidad que ha prestado al progreso de la humanidad.

Al igual que en todo el mundo, en nuestro país ésta ha sido durante muchos años una de las ramas más importantes dentro de la economía del país.

Tradicionalmente México ha sido un exportador de minerales en bruto, lo cual ha ocasionado que la producción de objetos manufacturados y terminados sea relativamente muy pobre. Un ejemplo de esto es lo relacionado con el Tungsteno.

Efectuando una vista al mercado mundial, para este elemento, para el año de 1973, la producción anual fué de 38,000 toneladas, siendo los principales productores: China Continental, 26%, U.R.S.S., 20.5% y Estados Unidos, 11.7%. México contribuye con 1.5%.

Entre los países consumidores destacan, Estados Unidos, 20%, U.R.S.S., 19%, Reino Unidos, 9%, Alemania Occidental, 9%, Japón, 9%. En menor escala, Corea del Norte 5%, Checoslovaquia, 4%, Francia, 4%, Suecia, 3%, China Continental, 2%, Alemania Oriental, 1%, Países Bajos, 1% y México, 0.3%.

La producción de minerales de tungsteno en México, se inició desde la época de la primera guerra mundial.

Posteriormente fué suspendida hasta el año de 1942, en que se inicia nuevamente.

Durante el período de 1968 a 1973, se ha registrado un constante aumento al pasar de 266 toneladas en 1968 a 573 toneladas en 1973 de este metal.

La producción nacional procede, casi en su totalidad de las explotaciones de los yacimientos localizados en los Estados de Sonora, Chihuahua y Baja California, en donde se obtiene el 85%, 13% y 2% respectivamente.

Es indudable que uno de los factores que en mayor grado ha influido en el incremento de la producción del tungsteno, ha sido su creciente demanda externa.

En lo que se refiere a reservas positivas, estas se estiman en 171,630 toneladas de mineral con un contenido de 0.5% de WO_3 .

El objeto de este estudio es el de presentar un panorama del mercado en nuestro país y una revisión de las técnicas y normas de calidad existentes para los diferentes tipos de polvos de tungsteno. También se pretende motivar al inversionista para que contribuya al desarrollo de la metalurgia de los polvos en México y a elaborar nuevos estudios de otros metales, puesto que la rama de

la metalurgia de los polvos es prácticamente desconocida - aquí en México.

II.- GENERALIDADES.

Nuestro país consume más de 22 toneladas anuales, - de las cuales las 22 toneladas provienen en las formas de afinado, alambre y concentrados principalmente, el 40% -- del consumo se cubrió con producción nacional y el resto con importaciones.

De donde el 60% de las importaciones que se adquieren están constituidos por polvos y partículas de este metal, procedente en su mayor parte de los Estados Unidos, Países Bajos, República Federal Alemana y Reino Unido.

Analizando lo anterior, se puede ver que este metal se importa casi en su mayoría en forma de polvos y partículas, a lo cual se le ha denominado Metalurgia de Polvos, la cual hasta la fecha no ha tenido ningún desarrollo en nuestro país.

El polvo de tungsteno puede producirse de diferen-- tes métodos, pero la mayor parte de la producción comer-- cial se efectúa por: Reducción del Oxido de tungsteno por acción del hidrógeno, reducción del ácido túngstico con -

carbón, por electrodeposición de las sales alcalinas -- del tungsteno.

La forma de partícula, el tamaño y la condición de superficie varían con el método de preparación y son muy importantes para que el polvo pueda utilizarse en la fa-- bricación de partes terminadas.

Como las propiedades intrínsecas del polvo varía, - con el método de obtención, no existe una especificación general para el mismo.

Para cada aplicación se debe de determinar empiri-- camente el tipo de polvo y el proceso más adecuado de - - acuerdo con las características finales deseadas en el -- producto.

Por consiguiente, las especificaciones del polvo -- tales como: composición química, densidad aparente, velo-- cidad de flujo, tamaño de partículas y distribución de ta-- maños, deben mantenerse rígidamente ya que la producción de partes prensadas y sinterizadas depende en mucho de -- suministrar un polvo de tungsteno con características - - idénticas ya que es difícil compensar las diferencias en la calidad del polvo durante la operación de prensado.

De todo lo anterior, se concluye que la mayor par-- te de las especificaciones para el polvo de tungsteno se establecen por métodos empíricos y la evaluación de la --

calidad de un polvo metálico incluye pruebas bajo las con
diciones reales de prensado y sinterizado.

Estos polvos con las diferencias características in
herentes a su procedencia tienen un uso muy amplio; en es
pecial refiriéndose al polvo de tungsteno, se pueden enun
ciar los siguientes usos: En la fabricación de ciertos --
aceros de alta resistencia, para la fabricación de estruc
turas especiales, partes de turbinas. Diversas aleaciones
con plata se usan en electricidad y electrónica, en la --
producción de aleaciones para herramientas y equipo de ma
quinado, para la fabricación de brocas, perforación de ro
cas y para herramientas de corte y estampado de productos
de acero. El carburo de tungsteno se usa en forma de pas-
tillas para herramientas de corte y en pedacería y polvo
para recubrimientos altamente resistentes a la abrasión.

III.- ESTUDIO DE MERCADO

a) Producción interna del país.

“En México la producción del polvo de tungsteno es completamente nula, ya que ninguna Dependencia del Gobierno, tiene registrada a ninguna Compañía que lo produzca o elabore dicho producto.”

La Secretaría de Industria y Comercio ha incluido en su lista de sugerencias para la creación de nuevas Industrias en el país al polvo de tungsteno, al cual lo ha catalogado con la clasificación "A", lo que nos indica -- que es un artículo que no se produce y con mercado actual o a plazo medio.

b) Importaciones en volúmen y en valor.

Hasta antes de 1968, las importaciones del polvo de tungsteno venían bajo el nombre general de mezclas de polvos para carburos, lo cual indica que el monto de las importaciones va en aumento.

La Secretaría de Industria y Comercio, le ha asignado una fracción arancelaria cuyo número es 39-19-A-080.

A continuación podemos observar en la siguiente -- TABLA No. 1, la forma condensada de la compra de dicho --

producto en valor y toneladas con respecto a los años.

TABLA No. 1

<u>AÑOS</u>	<u>TONELADAS BRUTAS</u>	<u>VALOR EN PESOS</u>
1968	1.767	\$ 293 368.99
1969	5.073	890 463.69
1970	10.301	1 914 337.84
1971	4.241	764 016.15
1972	7.910	1 447 450.90
1973	8.300	1 601 900.00
1974 { Ene	2.276	443 820.00
Ab.		

En relación con los datos obtenidos de los primeros cuatro meses del año de 1974, podemos hacer una estimación para el consumo del Polvo de tungsteno en este año.

Esta se calcula multiplicando los valores del consumo de estos cuatro meses por un factor que en este caso es de 4, que es una relación arbitraria, tomada por la diferencia entre el valor en pesos que hubo del año de 1972 a 1973, efectuándose estas operaciones, se tiene que para:

1974	9.103	\$ 1 775 085.00
------	-------	-----------------

Con los datos obtenidos de la TABLA No. 1, se puede hacer 2 gráficas, una de toneladas de polvo de tungsteno contra años y otra de valor en pesos contra años, para darse idea de la tendencia del consumo del polvo de tungsteno durante los últimos cinco años y el estimado para 1974, que recopila esta tabla.

(Gráficas No. 1 y 2, Apéndice).

Haciendo un análisis de estas gráficas podemos deducir lo siguiente:

- 1.- Se observa que el consumo del polvo de tungsteno presenta un comportamiento irregular.
- 2.- Se observa que a partir del quinto punto presenta una tendencia ascendente, lo cual justifica lo dicho por el artículo de la Secretaría de Industria y Comercio.

La siguiente TABLA No. 2, nos relaciona a los países exportadores de nuestro producto con respecto al año, kilogramos comprados, su valor en moneda nacional y el valor por cada kilogramo.

TABLA No. 2

<u>PAIS DE PROCEDENCIA</u>	<u>CANTIDAD KG. BRUTOS</u>	<u>VALOR EN PESOS \$</u>	<u>PRECIO/ KILOGRS</u>
<u>1968</u>			
Estados Unidos	5 849	\$ 970 758.53	\$ 165.97

Países Bajos	99	\$ 15 939.00	\$ 161.00
Canadá	146	23 068.00	158.00
Rep.Fed.Alemana	5	842.00	168.40
Reino Unido	13	2 275.00	175.00
Japón	3	480.75	160.25

1969

Estados Unidos	8 325	\$ 1 461 287.25	\$ 175.53
Países Bajos	183	31 110.00	170.00
Canadá	108	18 360.00	160.00
Rep.Fed.Alemana	60	10 020.00	167.10
Reino Unido	72	12 492.00	173.50
Japón	734	125 514.00	171.00

1970

Estados Unidos	7 799	\$ 1 449 366.16	\$ 185.84
Países Bajos	538	97 942.90	182.15
Canadá	108	18 036.00	167.00
Rep.Fed.Alemana	81	14 418.00	178.00
Reino Unido	47	8 789.00	187.00

1971

Estados Unidos	7 715	\$ 1 389 857.25	\$ 180.15
Países Bajos	151	26 908.20	178.20
Rep.Fed.Alemana	6	1 050.00	175.00
Reino Unido	79	14 457.00	\$ 183.00
Austria	26	4 658.42	179.17

1972

Estados Unidos	11 289	\$ 2 065 774.11	\$ 182.99
Países Bajos	50	8 691.00	173.82
Rep.Fed.Alemana	9	1 584.90	176.10
Reino Unido	8	1 440.00	180.00
Suiza	6	1 080.60	180.10
Francia	4	740.80	185.20

1973

Estados Unidos	11 500	\$ 2 185 000.00	\$ 190.00
Países Bajos	50	9 166.00	183.32
Rep.Fed.Alemana	7	1 249.29	178.47
Reino Unido	10	1 874.30	187.43

1974 (En-Ab)

Estados Unidos	12 000	\$ 2 740 840.00	\$ 195.00
Países Bajos	70	13 230.00	189.00
Rep.Fed.Alemana	10	1 870.00	187.00
Reino Unido	15	2 955.00	197.20

c) U S O S.

A continuación se da una lista completa de los usos actuales del polvo de tungsteno:

- 1.- Tubos macizos de tungsteno.- Como elementos de calefacción para hornos eléctricos.
- 2.- Piezas compactas de tungsteno.- Como Antí-Cátodos para tubos de Rayos X.
- 3.- Chapas de Tungsteno.- Para tubos de descarga en alto vacío.
- 4.- Contrapesos en los reguladores de la fuerza centrífuga, Dispositivos centrífugos, Contactos Eléctricos.- Aleaciones: 5% de Ni, 2% de Cu y 83% de W, temperatura de sinterización 1400°C, densidad = 17.2-17.6, empleando W puro la densidad = 19.3
- 5.- Para fines Magnéticos.- Aleaciones: 83% de W, 2% de Ni y 5% Fe, densidad aprox.= 15, permeabilidad magnética, superior a 2.
- 6.- Para Martillo de máquinas.- Aleaciones de W-Co, con 20% de W.- Estos martillos se fabrican prensando una mezcla de estos metales en polvos, se sinterizan en atmósfera de hidrógeno a 1400° -- 1500°C y después de darles la forma definitiva

se efectúa un envejecimiento de una duración -- de 5 horas a 650°C.

- 7.- Soldadura.- Se han propuesto mezclas de W-Cu, - en polvos como soldadura para placas de W con - piezas metálicas de punto de fusión bajo, por - ej. hierro.
- 8.- Proyectiles.- Aleación de W-Pb.- Para proyecti- les, balas.
- 9.- Difusión de W en hierro.- La difusión de W en - hierro (empleo de W en polvo o polvos de Fe-W) con el fin de mejorar las propiedades superfi-- ciales del hierro.
- 10.- Plumas estilográficas, agujas para tocadiscos.- Con los metales del grupo del Platino el W for- ma verdaderas aleaciones, para la fabricación - de plumas estilográficas (10-17% de metal Pla-- tino, así como Agujas para tocadiscos.
- 11.- Contactos Eléctricos.- El tungsteno se emplea - preferentemente en la fabricación de contactos eléctricos, en especial para los dispositivos de encendido de los automóviles.
- 12.- Herramientas útiles para torno, brocas y tala-- dro, fresas, etc. Hileras para trefilados, Rue-

das móviles para contadores.- Aleaciones de W-C con pequeños % de Co.- Para fabricar herramientas útiles para torno, brocas y taladros, fre-sas, etc., capacidad de corte, tanto la porcelana como el vidrio podrían ser trabajados con herramientas de esta clase, sobre el torno, hile-ras para trefilados, ruedas móviles para conta-dores.

d) S U S T I T U T O S.

La siguiente relación nos indica los sustitutos del polvo de tungsteno.

<u>APLICACION</u>	<u>POLVOS EMPLEADOS</u>
A.- Contrapesos	Tungsteno, Cu, Ni, Acero.
B.- { Contactos Soportes de Cristal	Cu, Ag, W Mo, Aceros, Sn. Ag, Cu y W
C.- Eléctrodos Standars	W, Cu y Ag.
D.- Eléctrodos	Cu, Ag y W
E.- Protección (Rayos gamma).	W, Ni y Cu
F.- Armadura-Corazones penetrantes.	W, Cu, Ni y Co.

En la lista anterior, los polvos se han ordenado a partir del que presenta mayores ventajas para un uso determinado.

Analizando la lista se pueden distinguir aplicaciones en las cuales el polvo de tungsteno es el único polvo empleado, aplicaciones en las cuales el polvo de tungsteno es el que presenta mayores ventajas sobre sus posibles sustitutos y por último aplicaciones en donde es sustituido con ventaja por otros polvos metálicos.

e) Principales usos del polvo de tungsteno en México.

Tomando en cuenta las publicaciones hechas por la Revista Diaria de Sobornos Mercantiles, que edita la Secretaría de Hacienda y Crédito Público, la cual informa las entradas al país de los productos de importación, se sacó una lista de las compañías que importaron este producto durante el año de 1973, procediéndose a investigar el ramo de actividad de cada uno de los importadores, obteniéndose así una lista que a continuación se presenta, la cual representa los usos reales del polvo de tungsteno en México.

- 1.- Para pinturas.
- 2.- Tintas metálicas para ofset.
- 3.- Para abrazaderas.
- 4.- Escobillas.
- 5.- Eléctrodos.
- 6.- Química General.
- 7.- Armamento.
- 8.- Contactos.
- 9.- Magnéticos permanentes.
- 10.- Electricidad y electrónica.
- 11.- Herramientas de corte rápido.
- 12.- Filamentos.
- 13.- Aleaciones.

f) Principales consumidores.

La siguiente lista nos presenta la relación de consumidores y el volumen consumido expresado como porcentaje del total.

<u>COMPAÑIA</u>	<u>CANTIDAD, KG</u>	<u>PORCENTAJE</u>
1.- Electricidad y Química, S.A.	3,200	26%
2.- Fagersta de México, S.A.	2,700	22%
3.- Focos, S. A.	500	4%

4.- General Electric de México, S.A.	1,200	10%
5.- Osram, S. A. de C.V.	800	6.4%
6.- Campos Hermanos, S.A.	1,500	12%
7.- Acero Solar, S.A.	200	1.6%
8.- Siderúrgica Nacional, S.A. de C.V.	1,900	15%
9.- Omega, S.A.	100	0.8%
10.- Sandvik de México, S.A.	150	1.2%
11.- Kennamer, S.A. de C.V.	100	0.8%

Comparando el volúmen de importaciones que aparece en los anuarios estadísticos de la Secretaría de Industria y Comercio con el total obtenido de los Sobordos Mercantiles, se ve que el valor obtenido para los Sobordos es aproximadamente la 4a. parte del dato de la Secretaría de Industria y Comercio. Esta discrepancia se debe a que los Sobordos Mercantiles, incluyen solamente las Aduanas Marítimas de los puertos de Veracruz y Tampico y la aduana fronteriza de Nuevo Laredo, Tamps. y probablemente el faltante este entrando al país por otras aduanas.

g) Distribución geográfica de los consumidores.

Con la lista de los principales consumidores se recurrió a la Secretaría de Industria y Comercio, Cámara Nacional de la Industria y la Transformación y la Secretaría del Patrimonio Nacional (Dirección General de Minas y Petróleo), para localizar a cada una de las compañías importadoras y poder situarlas regionalmente.

Se llegó a la conclusión de que las industrias consumidoras se encuentran localizadas en el D.F., Naucalpan de Juárez, Edo de México y Monterrey, N. L. Puede decirse entonces que la totalidad del volumen del polvo de tungsteno importado se consume en las regiones central y norte del país.

h) Historia de Precios.

El análisis de precios nos revela la variación que este ha sufrido durante el intervalo de tiempo considerado.

Si se divide el valor global de las importaciones entre el volumen de las mismas, se obtiene el precio unitario.

En estos costos no se ha considerado impuestos y -- fletes nacionales. Dado que las importaciones proceden de diferentes países y en la fuente de los datos no se menciona la calidad del polvo importado, existen variaciones según pueden observarse en la TABLA No. 3.

TABLA No . 3

<u>AÑOS</u>	<u>PRECIO UNITARIO</u>	<u>% BASE 1968</u>
1968	\$ 165.97	0
1969	175.53	57.8
1970	185.84	120
1971	180.15	89
1972	182.99	102
1973	193.00	165
1974	195.00	177

Si se trazan estos valores, se puede observar fácilmente que el precio unitario entre los años de 1968 y - - 1974, ha sufrido una variación bastante alta y ese aumento ha sido un 177%. Es difícil explicar si dicho aumento se debe a un incremento de los costos de producción a materia prima o bien la industria mexicana esta requiriendo polvos de mayor calidad que obviamente tiene una precio - mayor.

Como se mencionó anteriormente, referente a proveedores en nuestro país, no fué posible localizar a ninguna compañía dedicada a la importación de polvo de tungsteno, los precios que representan en este capítulo, pueden considerarse como precios reales por kilogramo en el país.

Por lo que podemos considerar que las variaciones en los precios con respecto a los años en función de las proporciones de año con año lo consideramos como un comportamiento normal.

Como complemento a la TABLA No. 3, se calcularon los precios unitarios para los países de donde provienen la mayor importación, los cuales están en la siguiente tabla:

<u>P A I S E S</u>			
<u>AÑOS</u>	<u>Estados Unidos</u>	<u>Países Bajos</u>	<u>Reino Unido</u>
1968	\$ 165.97	\$ 161.00	\$ 175.00
1969	175.53	170.00	173.50
1970	185.84	182.15	187.00
1971	180.15	178.20	183.00
1972	182.99	173.82	180.00
1973	190.00	183.32	187.43
1974	195.00	189.00	197.20

Si tomamos estos valores en una gráfica contra años se ve que estos países tienen un comportamiento en los -- precios muy similar al precio unitario global.

Por lo que también consideramos que esos precios -- unitarios de esos países, pueden considerarse normales en su tendencia.

(Ver gráfica No. 4, Apéndice).

i) Proyección de la demanda.

Para prever la demanda de los años futuros se procederá a determinar y analizar algunos métodos estadísticos para obtener una proyección en la demanda del polvo de tungsteno, para un lapso de tiempo de cinco años.

a) Método de regresión lineal simple.

La ecuación base para este método es:

$$Y = \hat{\alpha} + \hat{\beta} X \quad (1)$$

en donde Y son las toneladas brutas y X son los años, $\hat{\alpha}$ y $\hat{\beta}$ son constantes de proporcionalidad.

X	Y	X ²	Y ²	XY
1	1.767	1	3.122	1.767
2	5.073	4	25.735	10.146
3	10.301	9	106.111	30.903
4	4.241	16	17.986	16.964
5	7.910	25	62.568	39.570
6	8.300	36	68.890	49.800
7	9.103	49	82.864	63.721
28	46.695	140	367.276	212.901

$$\hat{\beta} = \frac{\sum XY - \frac{(\sum X)(\sum Y)}{n}}{\sum X^2 - \frac{(\sum X)^2}{n}} \quad (2)$$

$$\begin{aligned}\hat{\beta} &= \frac{212.901 - \frac{28(46.695)}{7}}{140 - \frac{(28)^2}{7}} & (3) \\ &= \frac{212.901 - 186.780}{140 - 112} \\ &= \frac{26.121}{28}\end{aligned}$$

$$\hat{\beta} = 0.933$$

$$\hat{\alpha} = \bar{Y} - \hat{\beta} \bar{X} \quad (4)$$

de donde \bar{Y} es la media de la Y toneladas y \bar{X} es la media de los años.

$$\bar{Y} = \frac{\sum X}{n}$$

$$\bar{Y} = \frac{46.695}{7}$$

$$\bar{Y} = 6.671$$

$$\bar{X} = \frac{28}{7}$$

$$\bar{X} = 4.0$$

$$\begin{aligned}\hat{\alpha} &= \bar{Y} - \hat{\beta} \bar{X} \\ &= 6.671 - 0.933 (4.0) \\ &= 6.671 - 3.732 \\ \hat{\alpha} &= 2.939\end{aligned}$$

Cálculo de las toneladas esperadas.

Tomando la ecuación (1), tenemos:

$$\begin{aligned}\text{Para } X = 1 \quad Y &= 2.939 + 0.933 \quad (1) \\ Y &= 3.872\end{aligned}$$

siguiendo con el mismo cálculo y agrupando valores, se --
tiene la siguiente tabla:

<u>X</u>	<u>Y</u>
1	3.872
2	4.805
3	5.738
4	6.671
5	7.604
6	8.537
7	9.470
8	10.403

<u>X</u>	<u>Y</u>
9	11.336
10	12.269
11	13.202
12	14.135

Ver gráfica No. 5, Apéndice.

Verificando po medio del Coeficiente de Correlación

$$r = \hat{\beta} \sqrt{\frac{\sum (X - \bar{X})^2}{\sum (Y - \bar{Y})^2}}$$

<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>X - \bar{X}</u>	<u>(X - \bar{X})²</u>	<u>Y - \bar{Y}</u>	<u>(Y - \bar{Y})²</u>
1	1.767	- 3	9	-4.904	24.049
2	5.073	- 2	4	-1.598	2.554
3	10.301	- 1	1	3.630	13.177
4	4.241	0	0	-2.430	5.905
5	7.910	1	1	1.239	1.535
6	8.300	2	4	1.629	2.654
7	9.103	3	9	2.432	5.915
<u>28</u>	<u>46.695</u>		<u>28</u>		<u>55.789</u>

$$r = 0.933 \sqrt{\frac{28}{55.789}}$$

$$= 0.933 (0.707)$$

$$r = 0.660$$

El coeficiente de correlación es cercano a la unidad, por lo que se deduce que la proyección a la demanda es confiable.

$$\begin{aligned}1 - e^2 &= 1 - (0.660)^2 \\ &= 1 - 0.436 \\ e &= 0.564 \\ 0.564 \times 100 &= 56.4\%\end{aligned}$$

El 56.4 es la diferencia entre lo real y lo calculado.

Cálculo del Ruido o error, tomando las toneladas consumidas con respecto a lo calculado:

<u>AÑOS</u> <u>X</u>	<u>TONELADAS BRUTAS</u> <u>IMPORTADAS, Y_i</u>	<u>TONELADAS BRUTAS</u> <u>ESPERADAS, Y_1</u>
1	1.767	3.872
2	5.073	4.805
3	10.301	5.738
4	4.241	6.671
5	7.910	7.604
6	8.300	8.537
7	9.103	9.470

Basándose en la siguiente ecuación, se puede calcular ese error o ruido:

$$E = Y_i - Y_1$$

$$E = 1.767 - 3.872$$

$$E = - 2.105$$

De esta manera se calculan los errores o ruidos de la tabla anterior y se dan en la siguiente tabla:

<u>AÑOS</u>	<u>ERROR</u>
<u>X</u>	<u>E</u>
1	-2.105
2	0.898
3	4.564
4	-2.430
5	0.306
6	-0.237
7	0.367

Este cálculo anterior, nos da valores de las diferencias entre lo importado y lo calculado, y gráficamente estos valores de error contra años transcurridos se puede hacer la comparación de la Trayectoria Armónica de este método con respecto a lo importado.

(Ver gráfica No. 6, Apéndice).

i_b) Método Cuadrático.- Parábola.

Este método tiene como base la siguiente ecuación:

$$Y = A_0 + A_1X + A_2X^2$$

En donde la Y son las toneladas brutas y X son los años y A₀ y A₂ son las constantes de proporcionalidad.

<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>X²</u>	<u>X³</u>	<u>X⁴</u>	<u>XY</u>	<u>X²Y</u>
1	1.767	1	1	1	1.767	1.767
2	5.073	4	8	16	10.146	20.292
3	10.301	9	27	81	30.903	92.709
4	4.241	16	64	256	16.964	67.856
5	7.910	25	125	525	39.570	197.750
6	8.300	36	216	1296	49.800	298.800
7	9.103	49	343	2401	63.721	446.047
<u>28</u>	<u>46.695</u>	<u>140</u>	<u>784</u>	<u>4576</u>	<u>212.901</u>	<u>1125.221</u>

Por lo que tendremos el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\Sigma Y = NA_0 + \Sigma X A_1 + \Sigma X^2 A_2$$

$$\Sigma XY = \Sigma XA_0 + \Sigma X^2 A_1 + \Sigma X^3 A_2$$

$$\Sigma X^2 Y = \Sigma X^2 A_0 + \Sigma X^3 A_1 + \Sigma X^4 A_2$$

Substituyendo valores en las ecuaciones anteriores.

$$46.695 = 7 A_0 + 28 A_1 + 140 A_2$$

$$212.901 = 28 A_0 + 140 A_1 + 784 A_2$$

$$1\ 125.221 = 140 A_0 + 784 A_1 + 4576 A_2$$

Resolviendo este sistema de ecuaciones, se obtienen los siguientes valores para las constantes de proporcionalidad.

$$A_0 = 15.882$$

$$A_1 = -7.692$$

$$A_2 = 1.078$$

y desarrollando la ecuación base, para algunos valores, tendremos:

$$\text{Para } X = 1$$

$$Y = 15.882 - 7.692(1) + 1.078(1)^2$$

$$Y = 9.268$$

siguiendo con el mismo cálculo y agrupando valores se --- tiene la siguiente tabla:

<u>X</u>	<u>Y_{est}</u>
1	9.268
2	4.810
3	2.508
4	2.362
5	4.372
6	8.538
7	14.860

(Ver gráfica No. 7, Apéndice).

Cálculo del coeficiente de correlación lineal.

Aplicando la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned} r &= \frac{N \sum XY - (\sum X)(\sum Y)}{\sqrt{[N \sum X^2 - (\sum X)^2][N \sum Y^2 - (\sum Y)^2]}} \\ &= \frac{(7)(212.901) - (28)(46.695)}{\sqrt{[(7)(140) - (28)^2][(7)(367) - (46.695)^2]}} \\ &= \frac{1490.307 - 1307.460}{\sqrt{[980 - 784][2570 - 2180]}} = \frac{182.847}{\sqrt{76\ 541}} \\ r &= 0.663 \end{aligned}$$

Cálculo del coeficiente de correlación no lineal

Tendremos como base la siguiente ecuación:

$$r^2 = \frac{(\sum (Y_{est} - \bar{Y}_{est})^2)}{(\sum (Y - \bar{Y})^2)}$$

$$\bar{Y}_{est} = \frac{Y_{est}}{N} = \frac{46.718}{7} = 6.674$$

X	Y	Y - \bar{Y}	(Y - \bar{Y}) ²	Y _{est}	(Y _e - \bar{Y}_e)	(Y _e - \bar{Y}_e) ²
1	1.767	-4.904	24.049	9.268	2.594	6.729
2	5.073	-1.598	2.554	4.810	-1.864	3.474
3	10.301	3.630	13.141	2.508	-4.166	17.356
4	4.241	-2.430	5.905	2.362	-4.312	18.593
5	7.910	1.239	1.535	4.372	-2.302	5.299
6	8.300	1.629	2.654	8.538	1.864	3.474
7	9.103	2.432	5.915	14.860	8.186	67.011
			<u>55.753</u>	<u>46.718</u>		<u>121.936</u>

Substituyendo los valores necesarios en la ecuación base tendremos:

$$r^2 = \frac{121.936}{55.753}$$

$$= 2.187$$

donde $r = 1.479$

El coeficiente de correlación no lineal, es mayor que la unidad, por lo que este método se separa o no se apeg a la realidad, es decir que se tendrá que analizar la diferencia existente entre lo real con lo calculado.

Análisis de la proporción Inexplicable:

$$1 - r^2 = \text{Inexplicable}$$

$$1.0 - 2.187 = 1.187$$

$$\text{Inexplicabilidad} = 1.187$$

Este análisis nos indica que el 118.7% aparece como inexplicable, es decir, que hay un 118.7% de diferencia entre lo calculado con lo real.

Cálculo del Error.

Con este cálculo se analizará el error que hay entre el volumen de importación y lo calculado, por el método cuadrático.

Tendremos como base la siguiente ecuación:

$$E = Y - Y_{\text{est}}$$

De esta manera, obtenemos

$$E = 1.767 - 9.268$$

donde $E = - 7.501$

Si siguiendo con este cálculo se obtiene la siguiente tabla:

<u>X</u>	<u>E</u>
1	-7.501
2	0.263
3	7.793
4	1.879
5	3.538
6	-0.238
7	-5.757

(Ver gráfica No. 8, Apéndice).

t_c) Método de la Proporción relativa con respecto a Consumo:

Por medio de este método, se puede analizar la variación del consumo del volumen importado, aunque este método no nos da prácticamente una proyección de la demanda para años futuros, es de gran ayuda puesto que establece un criterio para verificar el aumento en el consumo -- con respecto a los años venideros.

Para lo cual se calculará con porcentos, que se citan en la tabla siguiente:

<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>%Y</u>
1	1.767	3.78
2	5.073	10.86
3	10.301	22.06
4	4.241	9.08
5	7.910	16.94
6	8.300	17.78
7	9.103	19.50
	<u>46.695</u>	<u>100.00</u>

La ecuación que se tomará para hacer este cálculo -- será:

$$\text{Proporción relativa} = \frac{\% \text{ del año siguiente}}{\% \text{ del año base}}$$

Por lo tanto,

$$\begin{aligned} P_r \quad 1968/1969 &= \frac{10.86}{3.78} \\ &= 2.87 \\ &= 2.87 \times 100 \end{aligned}$$

$$P_r \quad 1968/1969 = 287 \%$$

$$\begin{aligned} P_r \quad 1969/1970 &= \frac{22.06}{10.86} \\ &= 2.03 \\ &= 2.03 \times 100 \end{aligned}$$

$$P_r \quad 1969/1970 = 203 \%$$

$$\begin{aligned} P_r \quad 1970/1971 &= \frac{9.08}{22.06} \\ &= 0.41 \\ &= 0.41 \times 100 \end{aligned}$$

$$P_r \quad 1970/1971 = 41 \%$$

$$\begin{aligned} P_r \quad 1971/1972 &= \frac{16.94}{9.08} \\ &= 1.87 \\ &= 1.87 \times 100 \end{aligned}$$

$$P_r \quad 1971/1972 = 187 \%$$

$$\begin{aligned} P_r \quad 1972/1973 &= \frac{17.78}{16.94} \\ &= 1.05 \\ &= 1.05 \times 100 \end{aligned}$$

$$P_r \quad 1972/1973 = 105 \%$$

$$\begin{aligned} P_r \quad 1973/1974 &= \frac{19.50}{17.78} \\ &= 1.10 \\ &= 1.10 \times 100 \end{aligned}$$

$$P_r \quad 1973/1974 = 110 \%$$

Cálculo de la proporción relativa de consumo, dentro del período de tiempo considerado en este trabajo.

$$\begin{aligned} P_r \quad 1968/1974 &= \frac{(10.86)(22.06)(9.08)(16.94)(17.78)(19.50)}{(3.78)(10.86)(22.06)(9.08)(16.94)(17.78)} \\ &= \frac{1 \ 277 \ 611.784}{1 \ 658 \ 309.485} \\ &= 0.7704 \\ &= 0.7704 \times 100 \end{aligned}$$

Por lo tanto: $P_r \quad 1968/1974 = 77.04 \%$

Gráficando los valores obtenidos anteriormente, podemos observar el aumento de consumo que se tiene año con año. (Ver gráfica No. 9, Apéndice).

El significado físico de los valores obtenidos, es el siguiente:

Para el período de 1968 a 1969, se obtuvo un aumento en el consumo de un 187%.

Para el período de 1969 a 1970, se obtuvo un aumento en el consumo de un 103%.

Para el período de 1970 a 1971, se obtuvo una disminución en el consumo del 59%.

Para el período de 1971 a 1972, se obtuvo un aumento en el consumo de un 87%.

Para el período de 1972 a 1973, se obtuvo un aumento en el consumo de 5%, y

Para el período de 1973 a 1974, se obtuvo un aumento en el consumo de un 10%.

Dentro del período considerado en este trabajo hubo una disminución del 22.96% en el consumo.

El criterio que proporciona este resultado, es el que para los años subsecuentes se debe ir incrementando ese volúmen de consumo en un 10% aproximadamente, lo cual se nos demuestra en los dos últimos períodos considerados.

IV.- ESPECIFICACIONES DE CALIDAD PARA POLVOS Y ALEACIONES DE TUNGSTENO.

Las materias primas metálicas de que se componen -- los aparatos, herramientas y objetos de uso cotidiano, -- constan de un sólo cristal, fenómeno que resultaría muy raro, o en la mayoría de los casos, están constituidos -- por un agregado de cristalitos de muy variados tamaños.

El tamaño y la disposición de estos cristales difieren en una misma materia, de acuerdo con su procedencia y el método de obtención y desde hace mucho tiempo se sabe que numerosas propiedades físicas y químicas, y, por consiguiente, la utilidad para los diferentes usos, depende de una manera considerable de su forma y disposición.

Actualmente hay varios métodos de obtención del polvo de tungsteno, donde cada uno de ellos produce partículas que tienen sus propias características con respecto a su forma, densidad y distribución de tamaños, por lo que, dependiendo del método que se utilice la partícula puede ser densa, porosa y con respecto a su forma, esférica, -- aplanada o angular, por lo tanto, se deduce, que el polvo requiere ciertas características de calidad dependiendo -- de la aplicación que se le vaya a dar.

La mayor parte del polvo de tungsteno producido en el mundo procede de operaciones de extracción de minera--

les wolframita, $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ y sheelita, CaWO_4 ; en los últimos años mejores tecnologías han permitido la explotación en mayor escala de minerales de tungsteno de baja ley.

Una gran parte del polvo de tungsteno producido comercialmente se obtiene de la reducción del óxido de tungsteno y la electrólisis a fusión, cada uno de esos procesos tiene diferentes características de forma, grano y superficie de área de la partícula.

Para cada aplicación del polvo de tungsteno debe de seleccionarse el polvo más adecuado y su proceso en base a las características deseadas en el producto terminado.

Una vez que esto ha sido determinado se establecen las especificaciones del polvo tales como: composición química, densidad aparente, forma, tamaño de partícula y distribución de tamaños y dichas especificaciones deben de mantenerse inalterables, ya que es un factor importante para una buena operación de prensado y sinterizado del polvo de tungsteno, el tener un polvo de características idénticas.

De todo lo anterior, se deduce que todas las especificaciones de los polvos se establecen por métodos empíricos y la evaluación final de un polvo metálico, incluye el comportamiento bajo las condiciones reales de prensado y sinterizado.

a) Especificaciones con respecto a la pureza química.

Generalmente si el polvo de tungsteno se va a -- utilizar en operaciones de prensado y sinterizado, la com posición química, del mismo, es menos importante que las propiedades físicas.

El porcentaje de impurezas tolerables es variable; - depende la naturaleza química de la impureza y además del sitio; por ejemplo, el óxido superficial no interfiere -- apreciablemente en las operaciones de moldeo o en la re-- sistencia del producto mientras que si el óxido se encuen tra ocluído en el interior dan un producto de baja resis-- tencia al impacto y a la tensión; la sílice y otros óxi-- dos no reducidos deben de evitarse, primero porque a menu do son abrasivos y segundo porque pueden actuar reduciendo la cohesión metálica durante la compactación.

Con respecto al contenido de azufre debe ser muy ba jo, debido a que pueden crearse una condición durante el sinterizado lo cual ocasionaría problemas de corrosión -- también podría combinarse para formar un producto gaseoso que podría expanderse y afectar la porosidad y por consi-- guiente la densidad de la parte terminada.

Lo mismo puede decirse de otros productos volátiles,

Un porcentaje menor de otros metales reducidos generalmente no afectan a menos que la parte se vaya utilizar en la fabricación de filamentos, donde pequeñas impurezas pueden afectar las características de los mismos, por lo que se requiere un polvo muy fino.

b) Especificaciones con respecto a las propiedades físicas.

Los polvos producidos por métodos diferentes tienen propiedades intrínsecas unidas y afectan grandemente su uso: de aquí que la medida y evaluación de las propiedades físicas superficiales permitan decidir si el polvo es adecuado para un uso determinado.

Las características de flujo del polvo son muy importantes porque afectan la velocidad de la producción y en parte la utilización económica de un polvo, está determinada por la rapidez con que los moldes pueden llenarse y vaciarse. Otra razón por las cuales se requieren buenas características de flujo es que se evita el problema de llenado incompleto de los moldes evitándose así que el producto salga defectuoso.

El polvo de tungsteno para la mayoría de los casos debe de fluir libremente.

En general se requieren partículas pequeñas debido a que la operación de prensado esta relacionada con fenómenos superficiales. Si se disminuye el tamaño de partícula, hay un incremento en el área y por consiguiente en la fricción durante el prensado. El calor interno generado por la fricción, favorece la plasticidad, lo cual incrementa el contacto de superficie a superficie y se mejora la cohesión entre las partículas metálicas.

La densidad aparente de un polvo de tungsteno debe ser uniforme, porque la mayoría de las operaciones comerciales usan métodos voluntarios para llenar moldes, variaciones en la densidad ocasionan variaciones en las dimensiones de las partes terminadas, por lo tanto, la determinación de la densidad aparente como control de calidad, es muy importante, aunque dice poco acerca de las posibles aplicaciones de un polvo determinado, sin embargo, está directamente relacionado con las características de flujo, distribución de tamaño, porosidad de las partículas individuales, un valor bajo de la densidad aparente puede indicar malas características de flujo, o bien porosidad y espacios huecos dentro de la partícula del polvo. La temperatura influye en el tamaño de partícula que se requiere. La finura del metal metálico es controlada por el tiempo y la temperatura de reducción.

c) Medición de las propiedades del polvo de tungste no.

En la determinación química de los polvos se utilizan los métodos standard de análisis químico.

En la determinación de las propiedades físicas se pueden usar como guía los métodos establecidos por la "Metals Powder Association".

En la determinación de tamaño de partícula se utilizan las mallas standard Tyler agitando mecánicamente. El peso de muestra debe ser alrededor de 100 gramos y sacudidas durante 15 minutos.

La determinación de velocidad de flujo de los polvos están especificados por la Metals Powder Association y utilizan un embudo de dos pulgadas colocado a 60 grados y con orificios de descarga calibrado previamente.

La velocidad de flujo queda definida como el tiempo necesario para que fluyan 50 gramos de producto a través del orificio de calibrado, las muestras debe de pesarse con una exactitud de 0.05 gramos y deben efectuarse un mínimo de cinco determinaciones para poder tomar un promedio.

El mismo aparato con un recipiente de 25 centímetros cúbicos de capacidad, se utiliza para la determinación de la densidad aparente.

El embudo debe colocarse una pulgada arriba del recipiente. Se deja el polvo hasta que el recipiente se llene completamente y se desborda por la periferia; se rasa el recipiente con una espátula y se pesa; dividiendo el peso entre el volúmen del recipiente se determina la densidad aparente.

Los tamaños de partículas del polvo de tungsteno, son determinados por la medición de la superficie de área y confirmada por micrografía electrónica.

La densidad molar del polvo de tungsteno compacto es aproximadamente de 0.2 gramos/cc.

<u>Diámetro medio de partícula.</u>	<u>Temperatura máxima.</u>	<u>Hidrógeno</u>	<u>Peso de W₂O₃ -- por cc, en tubo</u>
0.5 micras	800°C	Seco	0.05 gramos
2.0 micras	830°C	Seco	0.5 gramos
4.0 micras	900°C	Seco	1.0 gramos
8.0 micras	1130°C	Saturado con H ₂ O a 75°C	1.5 gramos
10.0 micras	1200°C	Saturado con H ₂ O a 85°C	2.0 gramos

La forma cristalina ordinaria del polvo de tungsteno, es cúbica centrada.

La constante de red del polvo de tungsteno cúbica centrada es $a_0 = 3.147 \text{ \AA}$.

Forma del polvo de tungsteno

<u>Tamaño de partícula</u>	<u>No. Malla Tyler</u>	<u>Aplicaciones</u>
1.02 - 12.7 mm	16 a 2.5	Varillas de soporte.
1.02 - 12.7 mm	16 a 2.5	Estirado de alambres finos.
1.02 - 12.7 mm	16 a 2.5	Contactos.
4.57 - 12.7 mm	5 a 2.5	Vidrio a sellos metálicos
1.02 - 12.7 mm	16 a 2.5	Vidrio a sellos metálicos
0.010 - 0.50mm	400 a 32	Proceso especial para alambre de tungsteno de alta velocidad, no torcido ni estirado.
0.010 - 0.50mm	400 a 32	Templeado puro del alambre de tungsteno preparado para filamentos lineales para lámparas.
1.02 - 2.03mm	16 a 9	Acabado de alambre, tratado especialmente para vidrio a sello metálico.

La más adecuada distribución del tamaño de partícula del polvo de tungsteno usado en los filamentos, rayos X y el metal duro industrial, va desde 0.5 a 10 micras.

Para aleaciones tiene la siguiente especificación:

Acero: W, 85%; Si, 0.05%; P, 0.01%; Mo, 0.06%; As, 0.08%; Cu, 0.03%; Mn, 0.30%; Sn, 0.11%; S, 0.03%; - Sb, 0.01% y C, 1.08%.

Resistencia química del polvo de tungsteno sinterizado.

<u>Agente de corrosión solución 10%</u>	<u>Tiempo hr</u>	<u>Pérdida de peso g/dm²</u>
HNO ₃ , frío	24	0.00
HNO ₃ , caliente	1	0.06
H ₂ SO ₄ , frío	24	0.00
H ₂ SO ₄ , caliente	1	0.01
HCl, frío	24	0.00
HCl, caliente	1	0.01

d) Especificación del polvo de tungsteno en México.

<u>Aplicaciones</u>	<u>Compañía</u>	<u>Calidad</u>
Aceros de alta velocidad Aceros para herramientas Aceros inoxidable y grado de maquinaria.	Siderúrgica Nacional, S.A.	86% de pureza
Aceros para herramientas Aceros inoxidable y metales refractarios.	Acero Solar, S.A.	85% y 99.9% - de pureza.
Barrenas de perforación.	Fagersta de México, S.A.	86% de pureza
Filamentos para focos y lámparas incandescentes.	Focos, S.A.	99.9% de pureza.
Arrancadores magnéticos para equipos eléctricos y focos fluorescentes.	General Eléctric de México,	86% y 99.9% - de pureza.
Focos incandescentes.	Osram, S.A. de C.V.	99.9% de pureza.

Buriles, limas rotativas fresas, herramientas, es- peciales.	Kennamex, S.A. de C.V.	86% y 99.9% - de pureza.
--	---------------------------	-----------------------------

Estos son los usos y la calidad de pureza para los principales consumidores en México.

V.- REVISIÓN DE TECNOLOGÍAS EXISTENTES.

Para la obtención del polvo de tungsteno casi siempre se parte del óxido túngstico ó del ácido túngstico, produciendo un polvo muy fino o grueso dependiendo del proceso que se emplee y bajo las condiciones de prensado y sinterizado se obtendrá un producto terminado de calidad superior.

Para ello es condición previa que se emplee como materia prima, un preparado de tungsteno de la máxima pureza posible.

a). Proceso por Reducción con carbón a partir del ácido túngstico.

El polvo metálico del tungsteno se obtiene por Reducción del ácido túngstico, H_2WO_4 , que se prepara a partir del Na_2WO_4 , tungstato de sodio, procedente de fundir el mineral tungsteno con carbonato de sodio, Na_2CO_3 .

Para obtener el tungsteno partiendo de mezclas de wolframita y casiterita, consiste en calentar al rojo en un horno de reverbero, una mezcla del mineral pulverizado con una porción de carbonato de sodio, Na_2CO_3 , que supere en un 10% a la cantidad teórica necesaria añadiendo, además con frecuencia un 10% de nitrato de sodio $NaNO_3$.

Se agita de vez en cuando la masa en el horno y se gradúa la temperatura de manera que la masa no se fun-

da, hasta unos 800°C, pero se halla en estado pastoso al sacarla cuando ha terminado la reacción, es decir, al cabo de unas cuatro horas.

La masa obtenida se lava con agua, y las aguas pobres resultantes del último lavado se emplean para un primer lavado en otra operación con nueva masa. Se hace cristalizar la solución obtenida y se procede luego a una recristalización ó bien, se evapora el líquido a sequedad para obtener un tungstato en bruto.

Las principales impurezas de la sal así obtenida, son sulfato de sodio, Na_2SO_4 , Na_2SiO_4 , silicato de sodio y arseniato de sodio, Na_2AsO_4 , junto con indicios de hierro y de manganeso.

El hierro, el manganeso y el arsénico pueden precipitarse añadiendo un poco de sosa caústica, el Na_2SO_4 cristaliza en su mayor parte al principio de la cristalización del tungstato y el silicato sódico queda en las aguas madres de la cristalización del mismo.

De esta manera es posible obtener un tungstato de sodio Na_2WO_4 , casi químicamente puro mediante el tungstato en bruto.

Una vez obtenido el tungstato de sodio, Na_2WO_4 , puede procederse a la preparación del ácido túngstico, H_2WO_4 que sirve a su vez para obtener el tungsteno metálico, W. Se vierte la solución hirviente de Na_2WO_4 en una solución

hirviente de ácido clorhídrico, HCl en un volúmen igual de agua; así se obtiene el ácido túngstico, H_2WO_4 , en forma de un precipitado granular que se recoge y lava en un filtro-prensa.

El lavado debe ser perfecto, porque cuando el ácido túngstico conserva algo de tungstato de sodio, adquiere un color verdoso, y parece ser entonces menos apropiado para obtener tungsteno en polvo.

Obtenido ya el ácido túngstico, se procede a su reducción mediante el carbón y calentando la mezcla en un crisol.

Cuando se emplea el carbón la cantidad de éste debe ser un poco menor de la que resultaría por el cálculo suponiendo que el agente reductor es el óxido de carbono; es corriente lavar el metal reducido para separar el carbón libre, a la vez que las partículas más finas del metal y el óxido que no se ha descompuesto.

El residuo metálico granular, pero de grano fino, se vende; la parte no granular y las partículas finas separadas por loción se mezclan con nuevas cantidades de primera materia para una nueva reducción.

El polvo obtenido por este proceso es de un grano muy fino, es completamente gris y no presenta la menor cantidad de oxígeno, tiene una pureza del 99 - 99.6%.

b) Proceso de Reducción por acción del hidrógeno a partir del óxido túngstico ó ácido túngstico.

La preparación del polvo de tungsteno por reducción del óxido de tungsteno puro obtenido de la Wolframita, $(Fe, Mn)WO_4$, scheelita, $CaWO_4$.

El tratamiento de el mineral es complejo y la producción de el polvo metálico puede ser resumido en siete etapas.

- 1) Pulverización del mineral.
- 2) Tratamiento del mineral con álcali caústico a $800^{\circ}C$.
- 3) Purificación de el tungstato alcalino por repetidas cristalizaciones.
- 4) Precipitación con ácido clorhídrico concentrado para la formación del ácido túngstico, H_2WO_4 .
- 5) Filtración, secado y aire caliente, para la formación del óxido túngstico puro, WO_3 .
- 6) Pulverización del óxido y
- 7) Reducción por acción del hidrógeno.

La reducción de él óxido túngstico conforme a la reacción:



es conducida convencionalmente en tubos empujado al horno A temperaturas entre 800 y $1,000^{\circ}C$. El vapor de agua, formado por la reacción es removido de él hidrógeno, para

ser pasado sobre un secador y el gas no es usado por la reacción.

Preparación del óxido tungstíco.- Se mezcla la wolframita pulverizada con la cantidad deseada de carbonato de sodio Na_2CO_3 y NaNO_3 , nitrato de sodio y la mezcla se hace íntima en un molino de bolas. Seguidamente se hecha la mezcla en un horno rotatorio inclinado y se mantiene a una temperatura de $1020-1040^\circ\text{C}$. El uso de un oxidante como el nitrato de sodio, NaNO_3 , en la mezcla de fusión facilita la oxidación del fierro y manganeso que contiene la mena. La carga fundida se hecha lentamente en un tanque de lixiviación y el material insoluble se separa por filtración.

El tungsteno se recoge por cristalización en forma de tungstato de sodio, Na_2WO_4 o por precipitación con ácido clorhídrico, HCl .

Otro procedimiento es diferir la wolframita en polvo en una solución acuosa de sosa caústica hirviendo.

El tungstato de sodio, Na_2WO_4 , soluble se separa por filtración de los óxidos hidratados de fierro y manganeso, insolubles, El tungstato de sodio, se convierte en ácido tungstíco, H_2WO_4 , por adición del ácido clorhídrico, HCl .

Para la producción del tungsteno dúctil, es necesario separar las impurezas minerales en su totalidad. El método se conoce con el nombre de proceso del para-tungstato amónico precipitado, y hace subir el contenido del

óxido de tungsteno a 99.97% de pureza.

El ácido túngstico se lava, filtra y convierte en para-tungstato amónico por adición del agua, H_2O e hidróxido amónico, NH_4OH y separación de los residuos por filtración.

La sal amónica se evapora, y el residuo se seca y se trata varias veces con ácido nítrico, HNO_3 . Finalmente, se calienta el ácido en recipientes de vidrio de sílice a $1000^{\circ}C$, con lo cual el trióxido se obtiene en forma de polvo. Puede graduarse el grueso del polvo de trióxido por regulación del tiempo y la temperatura de calcinación y la pureza del material. El estado físico del polvo es de gran importancia, pues determina en gran medida las propiedades de trabajo del metal que de él se obtiene.

Reducción.- El óxido se reduce a metal por calentamiento en hidrógeno.

Si se disponen debidamente las condiciones de la reducción, se puede obtener el polvo metálico en diversas formas, desde un material pirofórico, fino, negro (el diámetro medio de partícula es inferior a 0.5 micras), hasta cristales gruesos de 500 micras de diámetro.

Los métodos más modernos en el trabajo del tungsteno exigen un polvo metálico fino de color negro grisáceo con tamaño medio de partícula de unos 2.5 micras.

La finura del polvo del metal se controla por regulación del tiempo y la temperatura de reducción.

Para obtener un producto más uniforme es práctica común realizar la reducción en dos etapas.

En la primera etapa se produce el óxido pardo, WO_2 , que se mezcla con un peso igual del óxido amarillo, WO_3 , después de lo cual se completa la reducción a una temperatura ligeramente superior.

El gradiente de temperatura para la segunda etapa es $650-800^{\circ}C$. Al entrar el óxido de tungsteno al horno es a contracorriente del flujo de hidrógeno.

El polvo de tungsteno obtenido es pulverulento, color negro, grano fino y contiene un poco de oxígeno, tiene una pureza de 99.5 a 99.9%.

Detalles de un horno automático de reducción.

Material del tubo de reducción	-- Acero cromado
Diámetro del tubo de reducción	-- 60 mm
Longitud del tubo de reducción	-- 4 metros (zona caliente)
Temperatura	-- $850^{\circ}C$
Velocidad de rotación	-- 2 a 3 r.p.m.
Salida	-- 8 a 15 kg/24 horas para finos del metal metálico.
Salida	-- 20 a 25 Kg/24 horas para metal metálico arenoso.

c) Proceso de Reducción electrolítica.

La electrólisis de soluciones acuosas de tungstos usados resultan de un estado bajo de oxidación y aunque bajo ciertas condiciones el metal puede obtenerse, el proceso de platino aunque no comercial tiene todavía desarrollo.

La depositación electrolítica del tungsteno en polvo puede ser obtenido utilizando un cátodo de mercurio. Jackson, usó un 4.6 N de ácido en solución de ácido fluorhídrico, una densidad de corriente de 65 a 100 y el baño electrolítico mantenido a 95°C.

Los ácidos clorhídrico y sulfúrico deben estar ausentes. La eficiencia es pobre y solamente unos cuantos miligramos del polvo de tungsteno son obtenidos en 8 horas, usando 2 cm³ de mercurio, como cátodo.

Fink y Jones, expresan que el tungsteno metálico brillante depositado puede obtenerse a partir de una solución de tungstato de sodio, bajo las siguientes condiciones:

ELECTROLITO: Solución saturada de carbonato de sodio, conteniendo 125-150 gramos de WO_3 /litro.

Temperatura: 80-100°C.

Densidad de corriente: 8-100 amp/dm²

Anodo: Platino.

al terminar la depositación se ve que el depositado es -- muy fino, el cual es atribuido a la exhaustivación del -- mismo ion complejo necesario en el proceso.

d) Proceso de Electrólisis a fusión.

Electrólisis en un baño con fosfatos fusibles.-

El baño consiste de óxido de tungsteno disuelto en una mezcla de piro y meta fosfatos de sodio, conteniendo -- NaCl, los cuales son fundidos a 650-700°C.

El metal, el cual es obtenido en la forma de metálico -- consiste de una mezcla de tungsteno ordinario con una -- nueva modificación, también cúbica, $a = 5.04 \text{ \AA}$

La normal, o la forma alfa, es producida en su mayoría a altas temperaturas y la nueva, o forma beta, a bajas temperaturas. A 650°C (tungsteno beta, es lentamente convertido en la forma alfa).

Este proceso fué investigado por Leo y Shen, quiénes determinaron las condiciones óptimas de temperatura, densidad de corriente y composición química del baño.

Elios recomiendan, sobre una base de eficiencia energética, un baño que contenga:

$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	----	7	moles
Na_3PO_3	----	3	moles
WO_3	----	4	moles
NaCl	----	1.5	moles

operando a 900°C , con una densidad de corriente de 35 amp/dm^2 .

La adición del cloruro de sodio, NaCl , disminuye la eficiencia de la corriente, pero encontramos aumentada la conductividad del metal consumido es reducido.

La velocidad de 7:3 para los fosfatos, la cual es la mezcla eutéctica, ésta tiende a aumentar la fluidez de el baño.

Bajo estas condiciones 470 gramos de tungsteno por KW-hr, son obtenidos y después del baño, el producto contiene 99.74 a 99.87% de tungsteno en polvo.

Un proceso similar para el tratamiento directo de minerales concentrados fueron investigados por Fink y Ma, usando una mezcla de fósforo eutéctico. Ellos obtuvieron 505 gramos del polvo de tungsteno por KW-hr, con una eficiencia de corriente de 81%.

La celda, en la forma de un crisol de gráfico, operando a $1000\text{-}1300^{\circ}\text{C}$, con una pila eléctrica de voltaje de 2.14 a 2.47.

La eficiencia en la extracción de él metal es de 99%, la cual es considerablemente mejor que la que puede obtenerse por métodos químicos.

El polvo de tungsteno obtenido por electrólisis de baños en sales fusibles es cristalino. El tamaño y forma

de los cristales varía considerablemente, con las condiciones de preparación, el rango de tamaños es de 35 - 250 micras, también la forma varía de granos esféricos a agujas largas.

El proceso desarrollado por Fink y Ma, usando buenos fusibles o fósforos mezclados o boratos alcalinos tienen posibilidades comerciales.

El producto obtenido es de alta pureza y substancialmente libre de elementos inconvenientes y cualquier tipo y grado de concentrados puede usarse en el tratamiento químico.

Electroplatinación en baño de tungstato fusible.

Mientras el producto de electrólisis en un baño de sales fusible es usualmente en la forma de metálicos el proceso aplicado puede ser electroplatinado.

Las condiciones neutrales o alcalinas es más conveniente para la producción de tungsteno metálico, en un depósito coherente es mejor obtenido con un ácido disuelto.

Se tiene ya visto que bajo estas condiciones son usualmente formados los bronce de tungsteno.

Pero, Van Liempt, encontró que, cuando a suficientes temperaturas altas son empleadas, un depósito adherente de tungsteno puede ser obtenido. Para estos propósitos el Li_2WO_4 es más aconsejable.

El efecto de la temperatura es conocido por los resultados obtenidos con una fusión de:

Na_2WO_4	---	38%
Li_2WO_4	---	32%
WO_3	---	30%

A 585 - 670°C el bronce de tungsteno es depositado, más no tungsteno.

A 835 - 870°C, pequeñas partículas de tungsteno son depositadas, mientras que a 1,020°C una buena depositación de tungsteno es obtenido.

Una densidad de corriente de 20-80 amp/dm² a 0.08 volt es necesaria en orden a obtener en depósito adherente.

Debido a las altas temperaturas usadas se usa el platino, ya que no es atacado por el electrolito, así como níquel o cobalto.

El ánodo sería de tungsteno o grafito y un fuego en crisol arcilloso de buena calidad puede ser usado.

Los mejores resultados son obtenidos con un disolvente consistente: Li_2WO_4 , $n\text{WO}_3$, donde n puede ser 0.2 a 0.8

Usando una fusión de 90% de Li_2WO_4 , 10% de WO_3 a 1340°C, se obtiene un depósito con agujas de 30 micras en 3 minutos.

Las agujas de el depósito, las cuales pueden ser obtenidas en una operación es limitado a 30 - 40 micras.

Cuando el cátodo es retirado de la fusión, esta cubierto con bronce, el cual puede ser removido con un cepillo acerado, es explotado el platinado.

Por este proceso se obtienen partículas muy finas.

e) Descripción del proceso.

Este proceso consiste en introducir el óxido de tungsteno, WO_3 , dentro de un horno automático de reducción para reducir el polvo por acción del hidrógeno, este hidrógeno es introducido a contracorriente, manteniendo una temperatura deseable y controlable, el metal puro cae en forma de polvo, granos muy finos. El polvo obtenido es de una pureza muy elevada casi al 100% de pureza. La distribución del polvo es uniforme y el tamaño medio de las partículas es de 3 micras.

El polvo de tungsteno obtenido por este proceso, hay que sinterizarlo, para la eliminación de la humedad que pudiera tener, ya que el hidrógeno con el oxígeno a temperaturas bajas produce vapor y los cristales del polvo pueden tener algo de humedad, así que hay que eliminarla y después proceder a la molienda y cribado.

Por este método se obtiene un polvo muy fino, con uniforme distribución de tamaños de partículas.

f) Selección del proceso más adecuado para el mercado en México.

Para determinar el proceso más adecuado para la producción del polvo de tungsteno en México, se requiere

hacer una comparación a grandes rasgos de las características de cada una de las tecnologías existentes actuales en base a los siguientes criterios.

- a) Análisis del mercado que constituye la mayor parte del consumo del país para un tipo de polvo de terminado.
- b) Qué materias primas hay disponibles.
- c) Complejidad y control del proceso.
- d) Estudio de las probabilidades del establecimiento de nuevas industrias consumidoras y del tipo de polvo de tungsteno requerido.
- e) Inversión relativa requerida.
- f) Costos aproximados de producción.
- g) Afinidad de las operaciones actuales de algunas compañías productoras del tungsteno con algunas de ser formadas.

De los procesos estudiados el más económico es el de reducción del óxido de tungsteno por acción del hidrógeno, por ser el que obtiene el mayor grado de pureza del polvo de tungsteno.

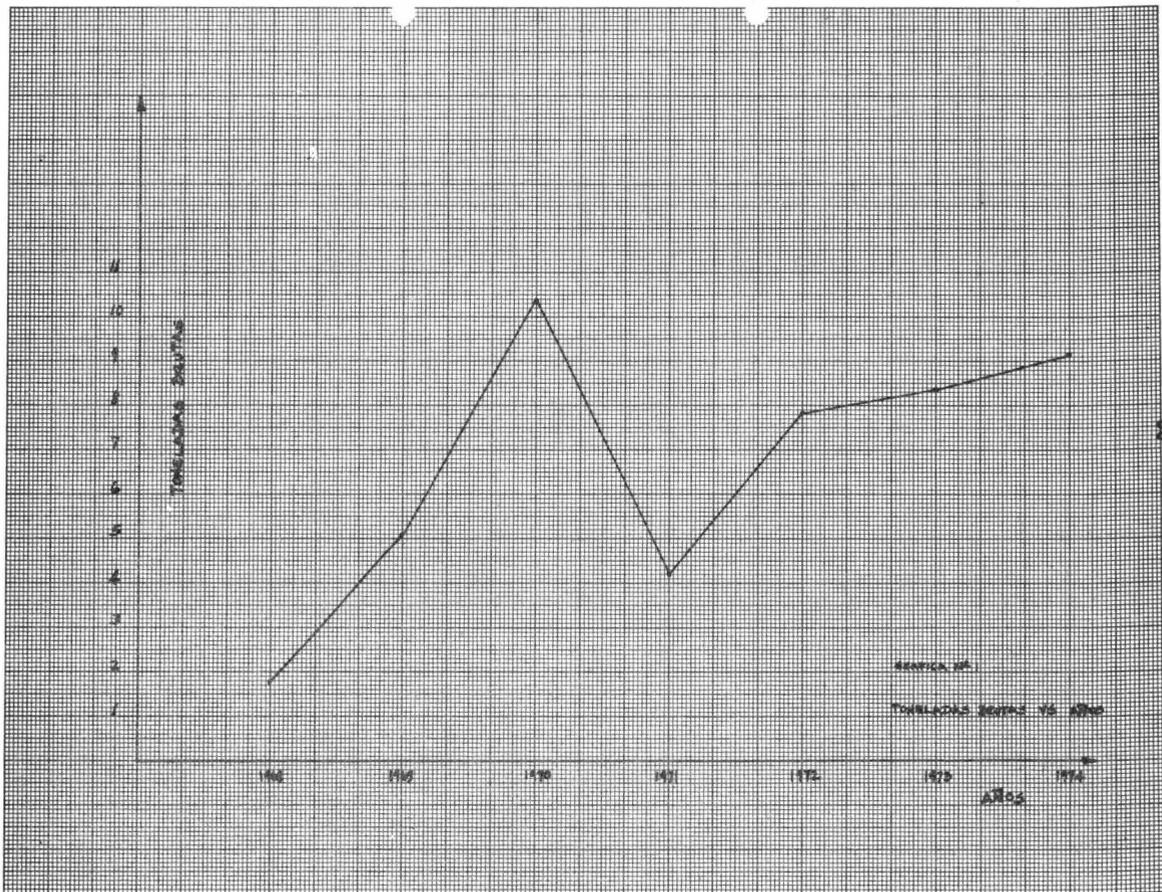
VI.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

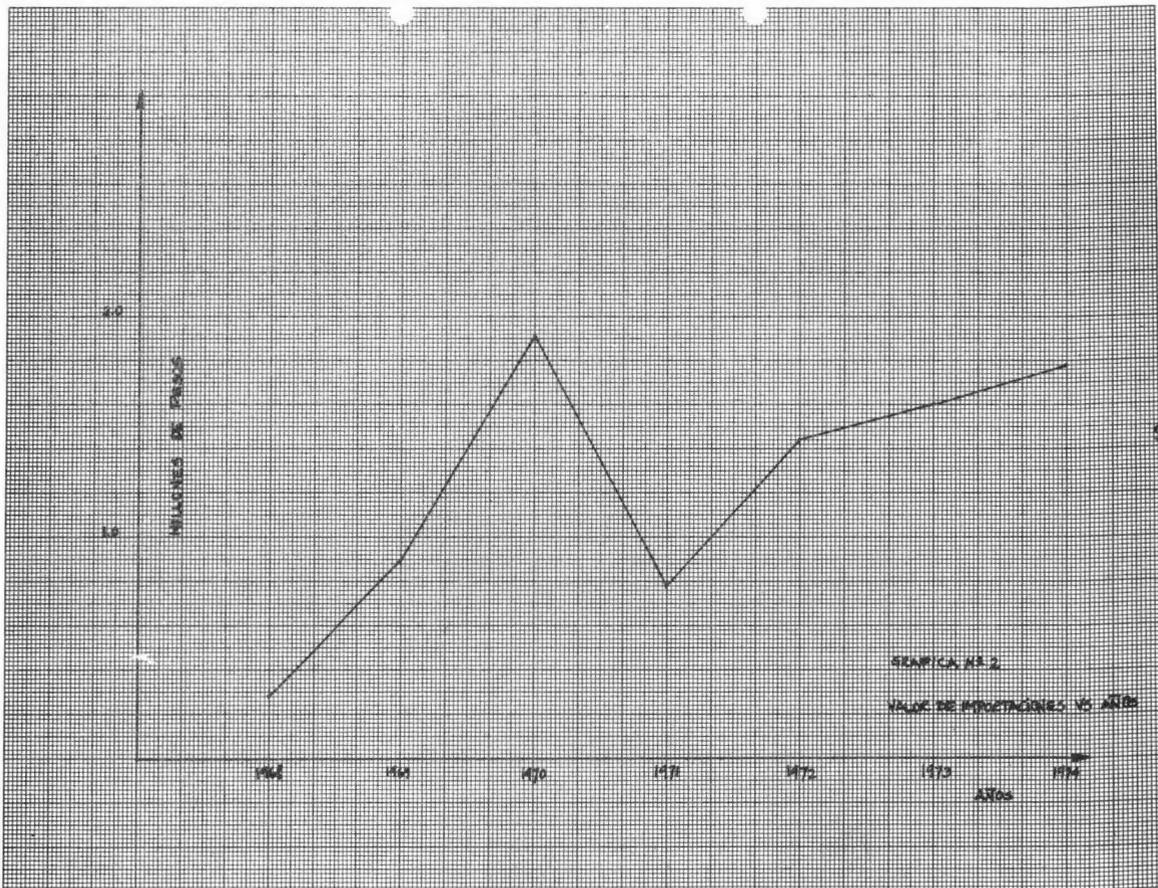
- 1.- No hay producción interna en el país.
- 2.- Las importaciones tanto en volúmen como en valor del polvo de tungsteno, presentaron un comportamiento irregular hasta el año de 1971, a partir del cual presenta una tendencia ascendente. Para 1973 se importó 8,300 kilogramos con un valor de \$ 1,601,900.00.
- 3.- Los usos de este material son extensos en las industrias eléctricas, electrónica, química y siderúrgica.
- 4.- Algunos polvos metálicos sustituyen con gran ventaja en ciertas aplicaciones al polvo de tungsteno, mientras que es indispensable en otras.
- 5.- Prácticamente las compañías más importantes consumidoras del polvo de tungsteno se encuentran en las regiones central (D.F. y Edo de México) y norte (Monterrey, N.L.).
- 6.- El precio del polvo de tungsteno varía en el tiempo considerado, tendiendo a aumentar.
- 7.- Se observa una variación bastante alta, de alrededor de un 177% de 1968 a 1974.

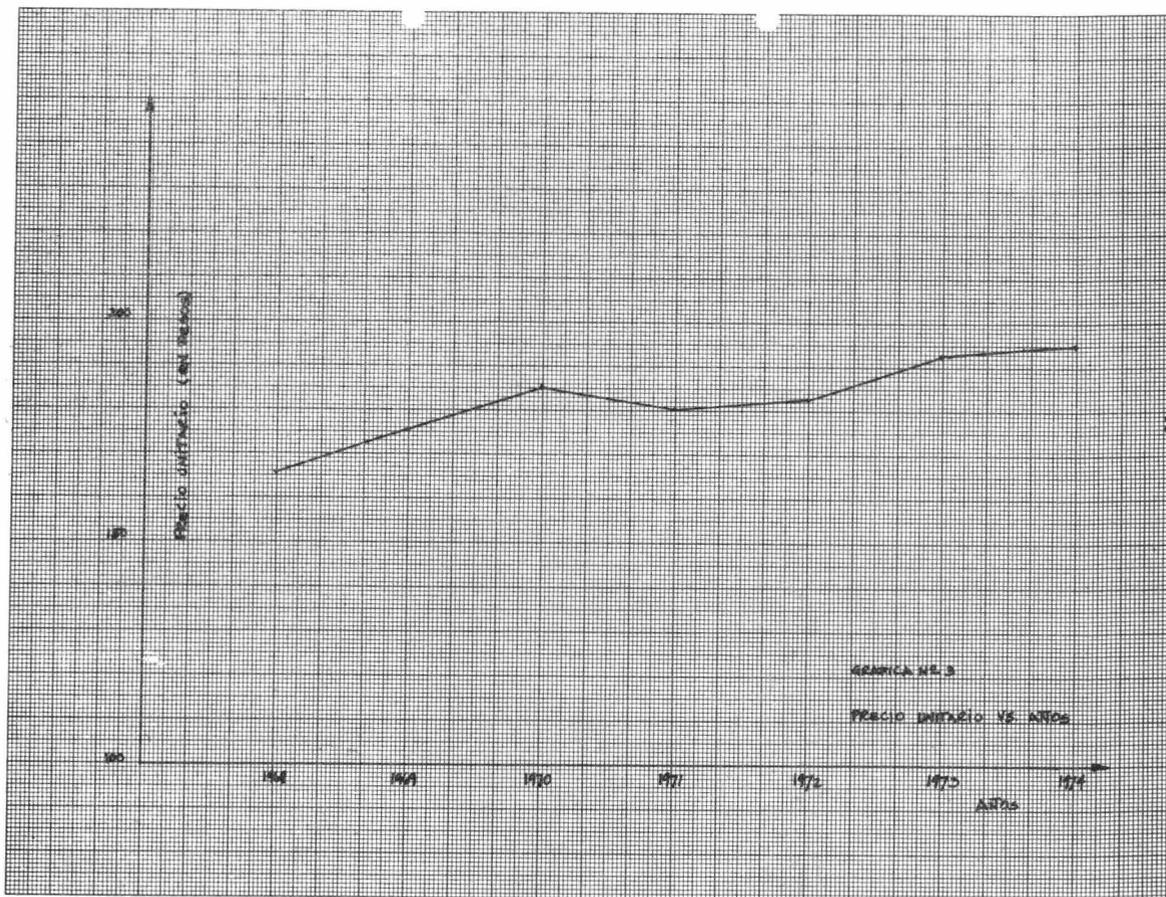
- 8.- En entrevistas realizadas en las compañías consumidoras del polvo de tungsteno, manifestaron que en la actualidad México, consume alrededor de 22 toneladas, de las cuales el 40% es únicamente polvo metálico y el resto como productos manufacturados hechos a base del mismo.
- 9.- Utilizando métodos estadísticos, se observa que la tendencia de la demanda para 1979, es alrededor de 14 toneladas del polvo de tungsteno, solo se dispuso de información de las importaciones de 1968 a la fecha. El método de regresión lineal es el que dió el mayor margen de confiabilidad para predecir la demanda futura.
- 10.- Las especificaciones del polvo de tungsteno son variadas, dependiendo del uso a que se le vaya a destinar.
- 11.- Encontramos que existen variadas tecnologías para la obtención del polvo de tungsteno, basadas en principios radicalmente diferentes.
- 12.- La elección de la tecnología más adecuada, debe de ser hecha en base a la materia prima disponible y del tamaño y forma de partícula deseada para el uso determinado.

- 13.- El proceso de reducción del óxido de tungsteno por acción del hidrógeno, es el que cubre la mayor demanda comercial y el polvo producido, por este método llena todas las especificaciones de la mayor parte de los consumidores.
- 14.- Por las conclusiones anteriores, se recomienda realizar un estudio técnico-económico para producir polvo de tungsteno en México, utilizando el proceso de reducción del óxido de tungsteno por acción del hidrógeno.

A P E N D I C E S



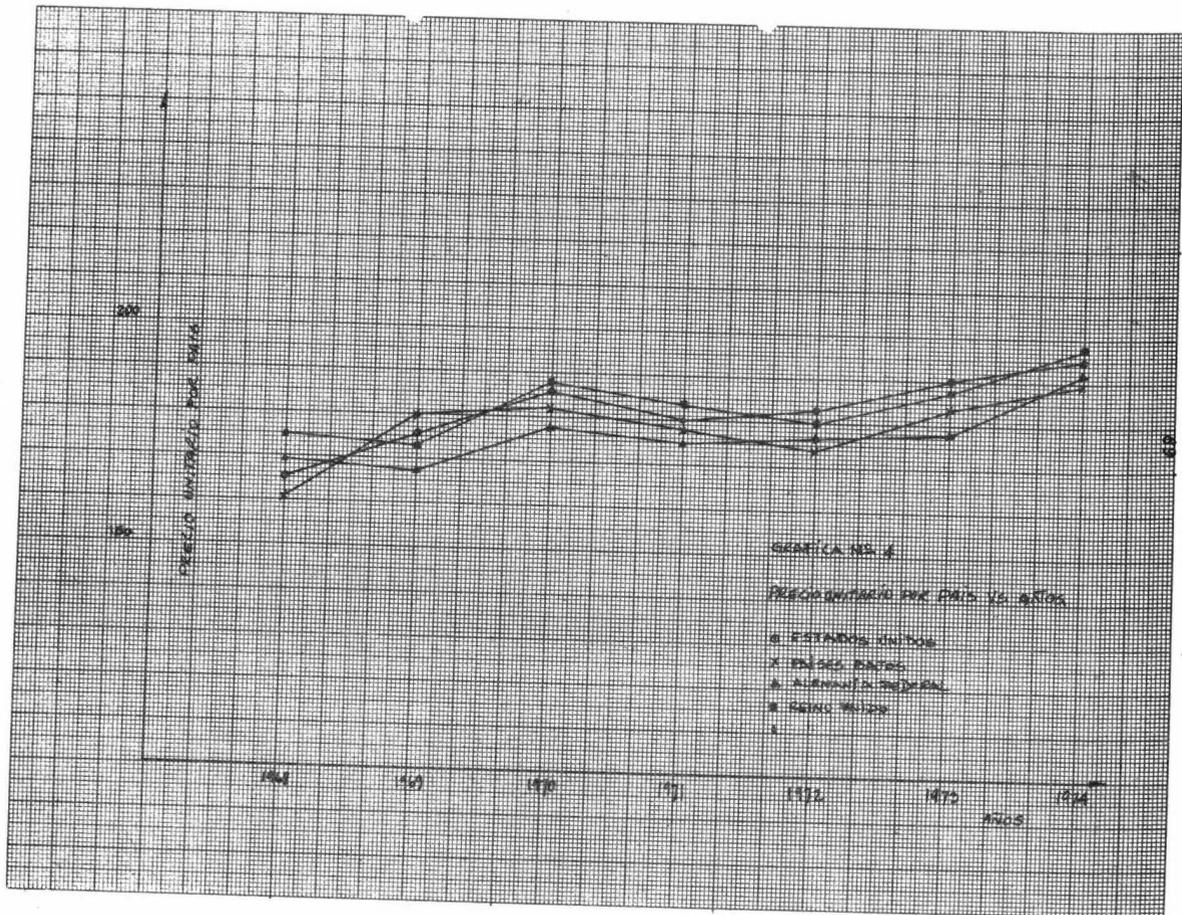


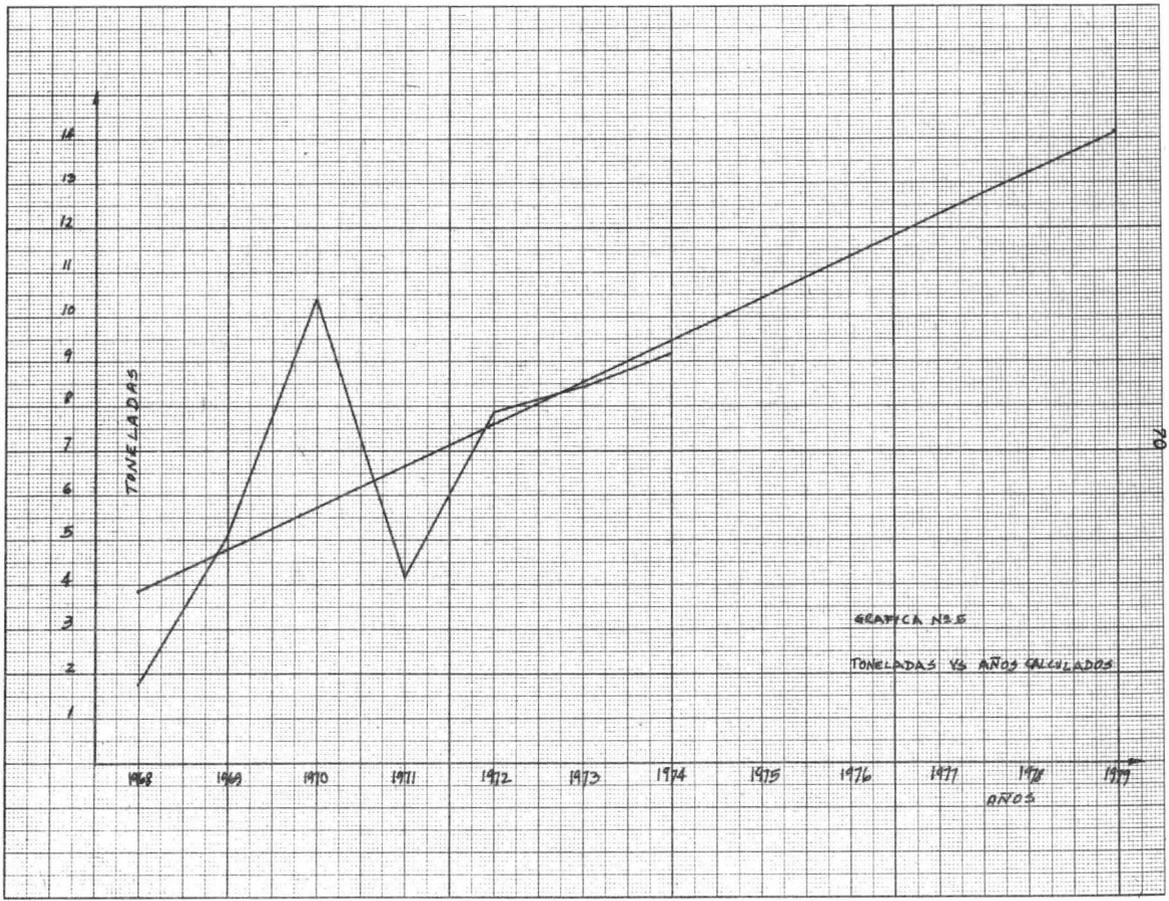


89

220 x 280 mm



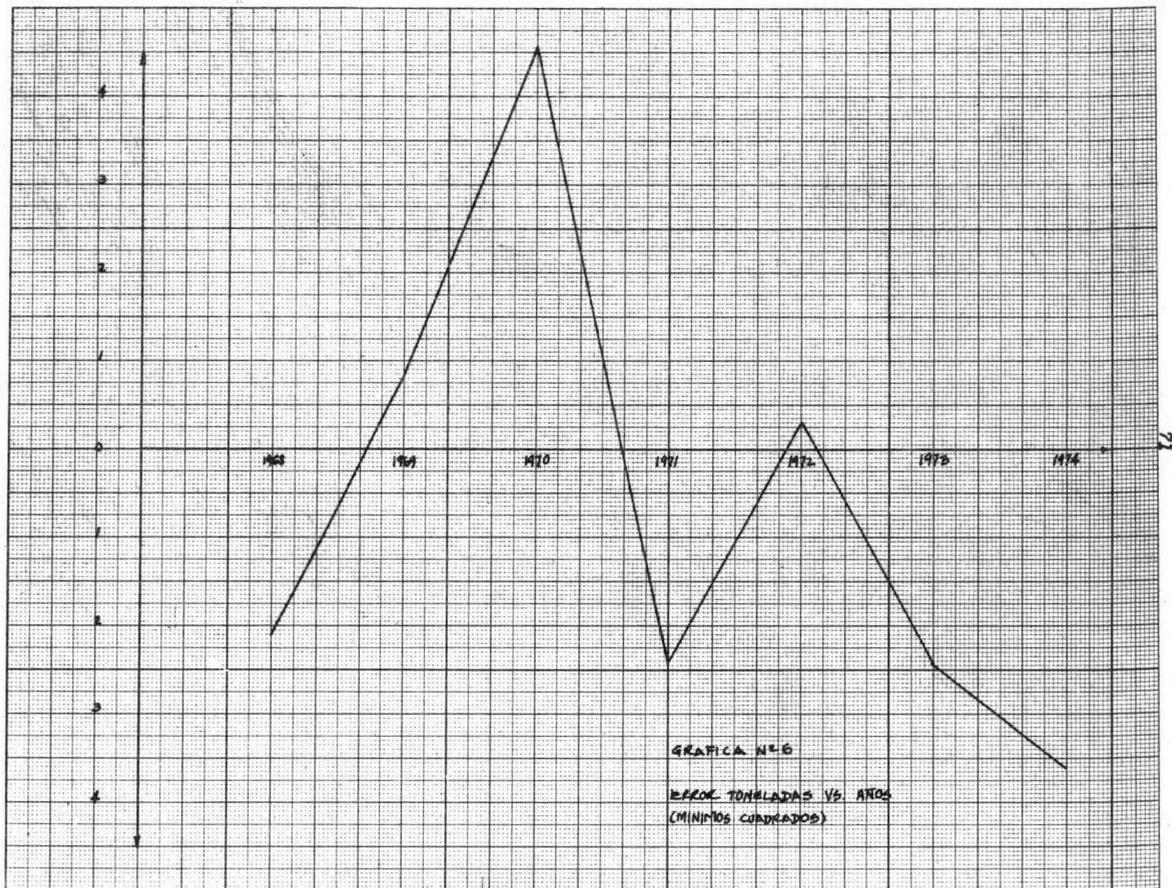


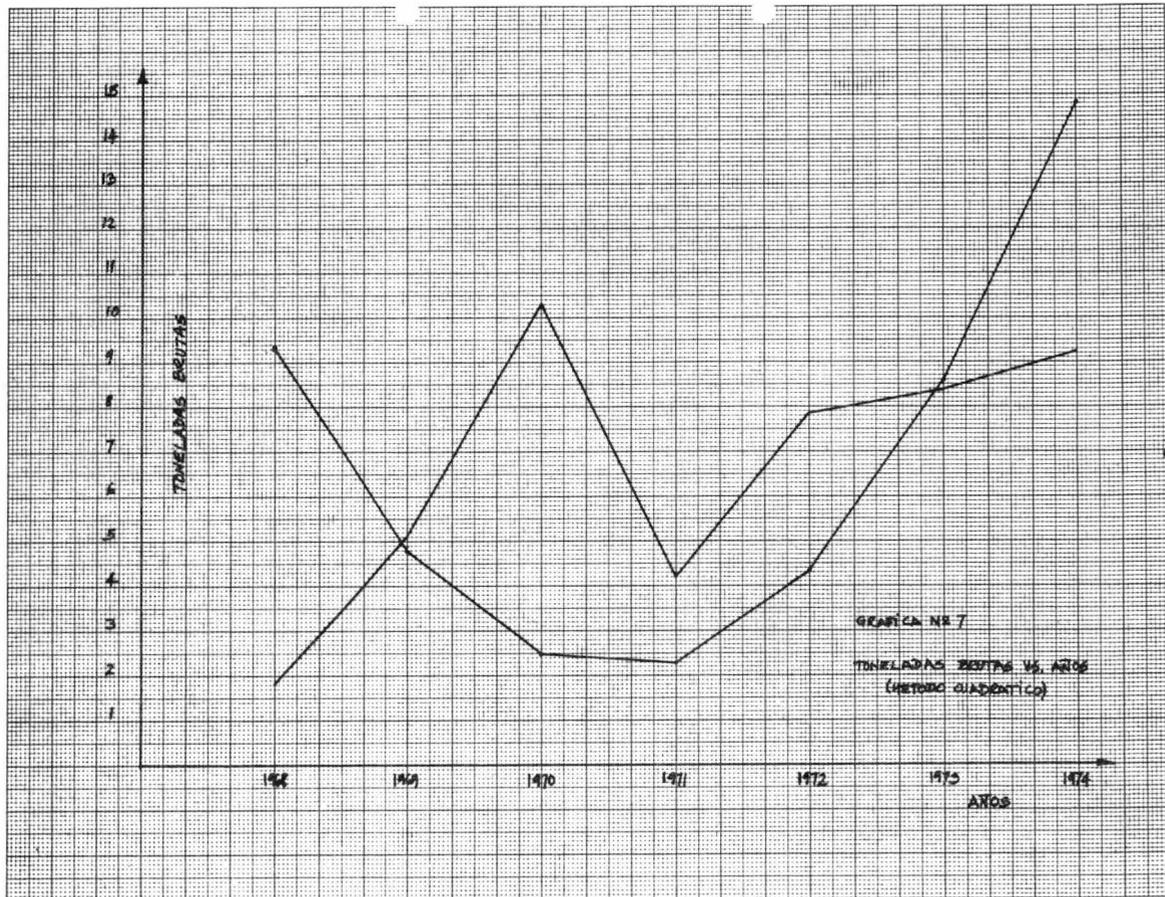


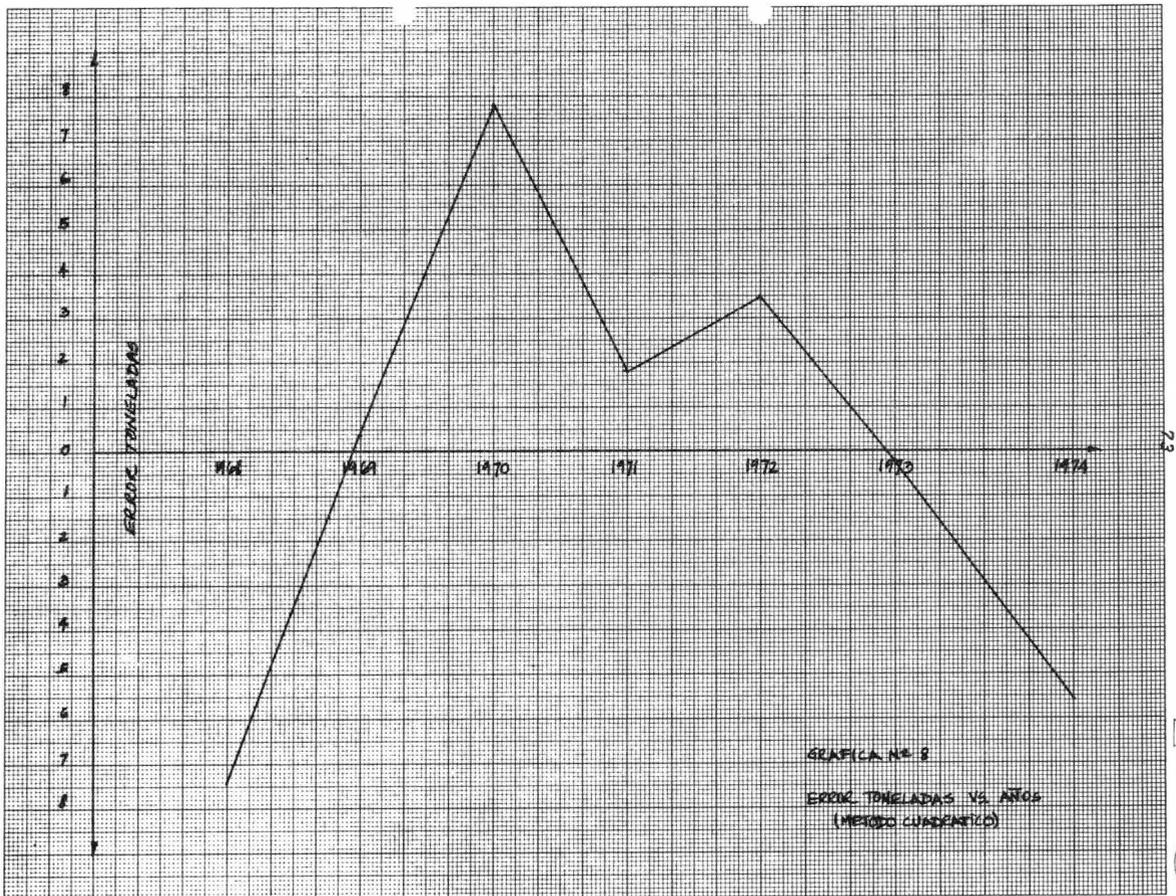
GRAFICA N° 5
TONELADAS VS AÑOS CALCULADOS

20

AÑOS

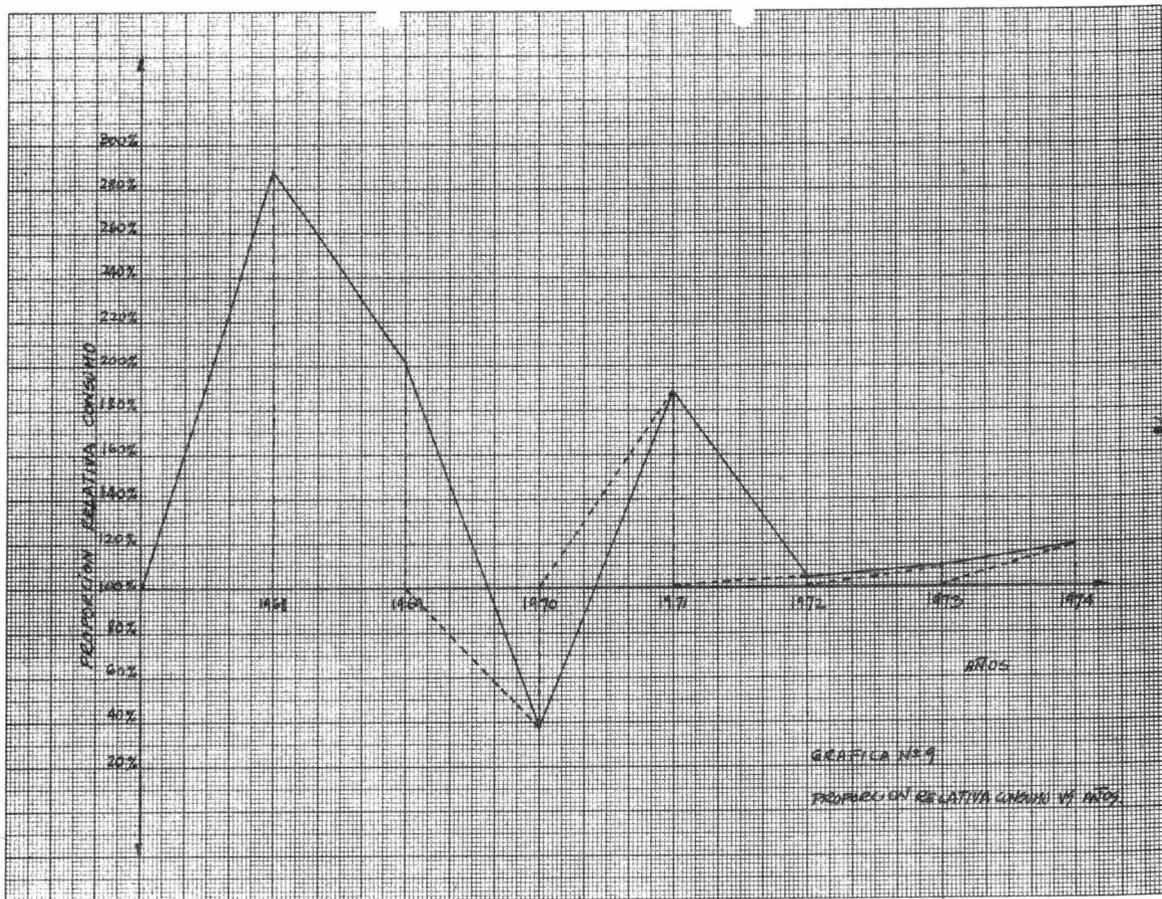


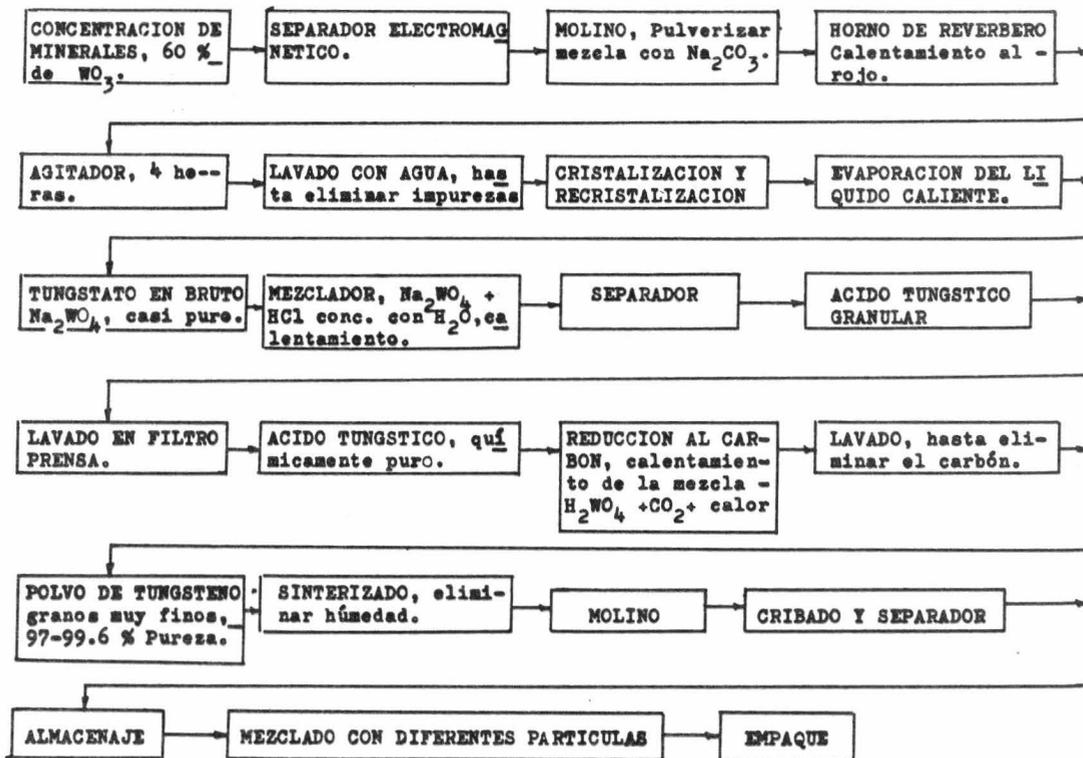




GRAFICA NO 8
 ERRORES TONELADAS VS AÑOS
 (MÉTODO CUADRÁTICO)

23

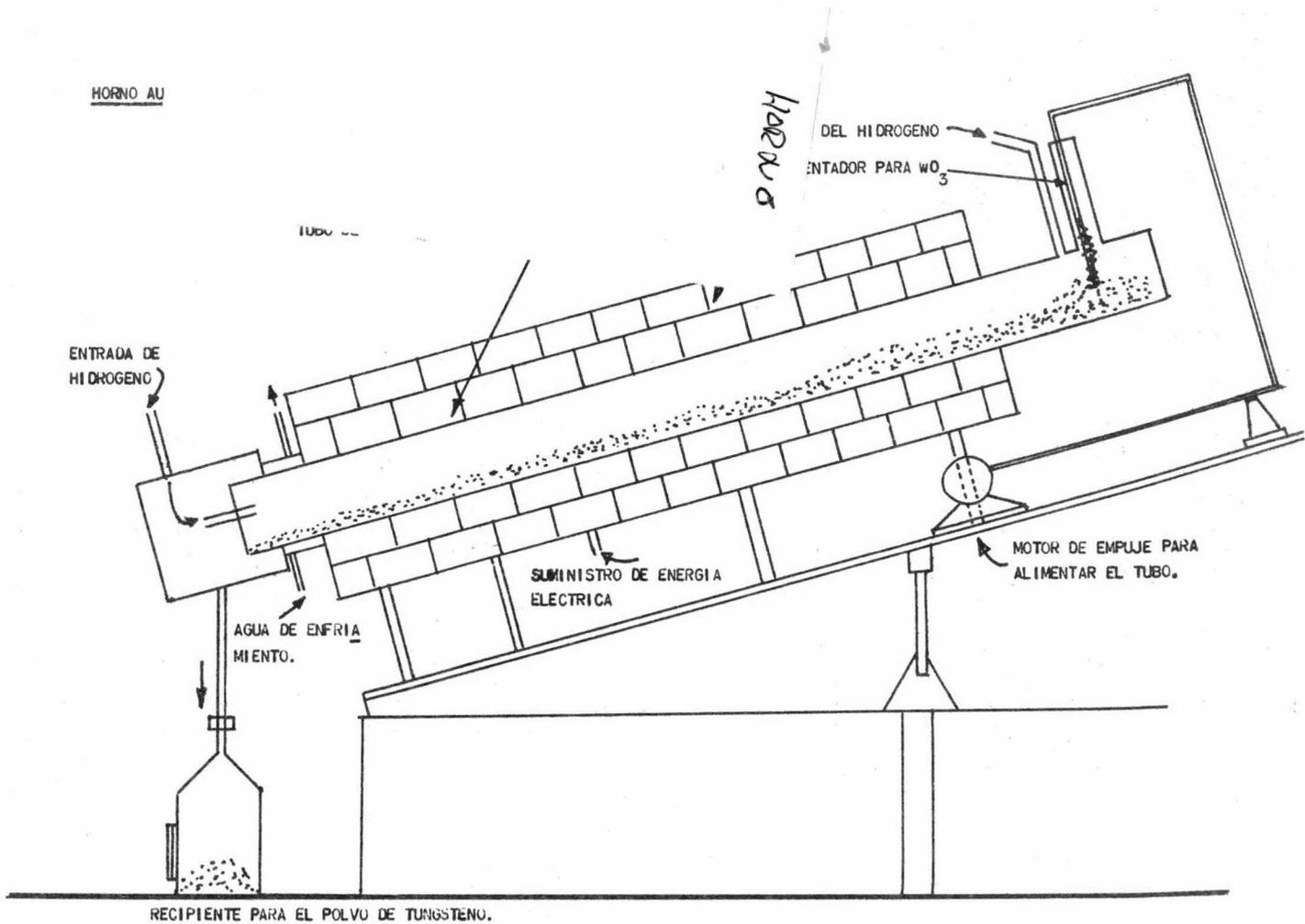




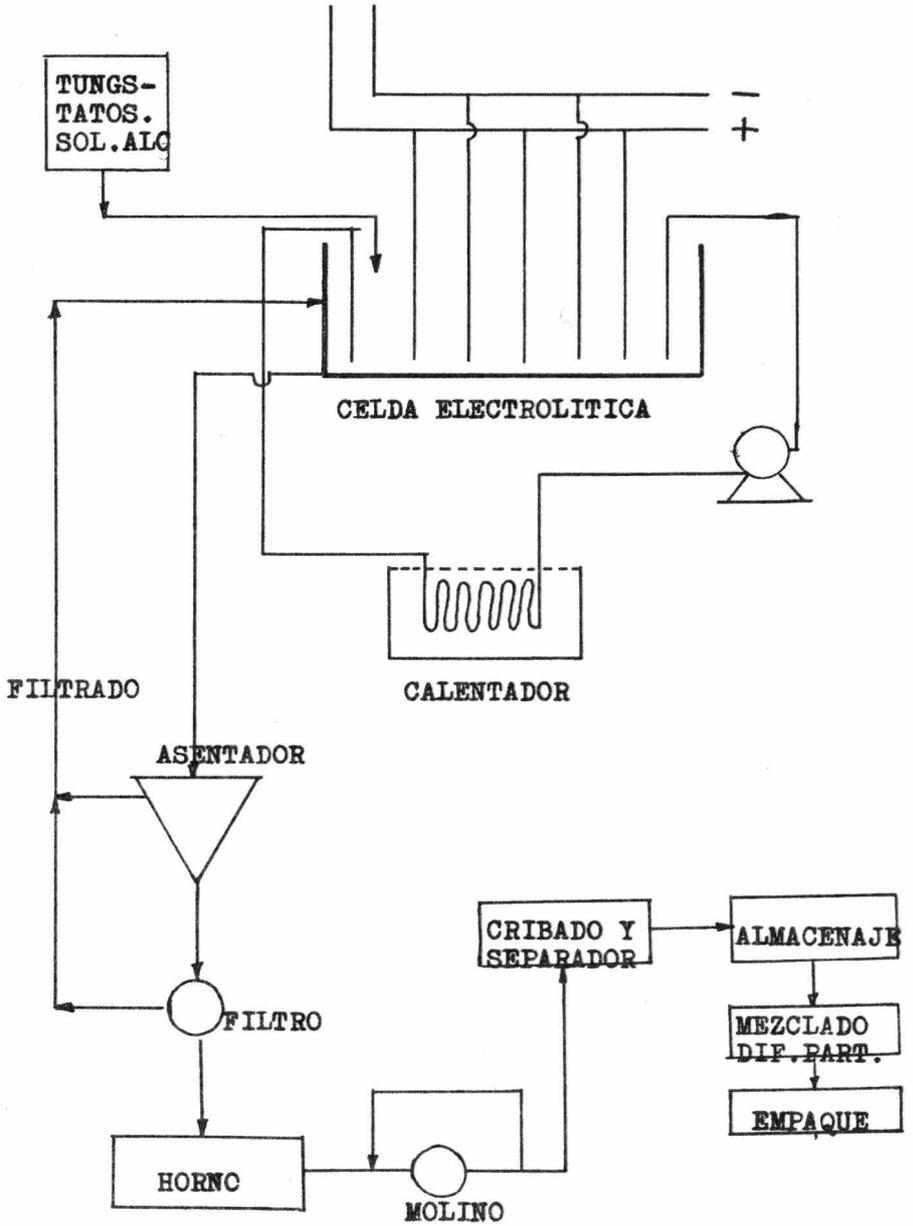
PROCESO DE OBTENCION DEL POLVO DE

TUNGSTENO

HORNO AU



M E T O D O E L E C T R O L I T I C O



B I B L I O G R A F I A

- 1.- W. E. Kuhn.- Ultrafine particles.- The - Electrochemical Society, Inc. New York.- John Wiley and Sons. Inc. Págs. 73, 137, 262-269 y 483 (1963).
- 2.- Claus G. Goetzelp Treatise on Powder Metallurgy.- Intercience Publishers, Inc. New York, Volúmen II, Págs. 3-28, 57-70, 187-190, 217-266 (1950).
- 3.- W. T. Elwell.- Analysis of the new metals Pergamón Press, London, págs. 112-115, 183-185, 239-240 (1966).
- 4.- J.Torre Cursack.- Metals and alloys for high temperatures.- Editora Montecorvo - Madrid, Esp. págs. 18-35 (1964).
- 5.- D. G. Rieck.- Tungsten and Compounds.- Pergamón Press, Oxford y New York, págs. 1236-1243 (1967).
- 6.- F. Skaupy.- Ceramic of the metals.- Editora Reverte, S.A. Barcelona, España. -- págs. 30-42, 50-80 (1955).
- 7.- American Society Tool Eng.- Tooling for metal powder.- McGraw Hill Book Co.págs. 18-25 (1958).
- 8.- Colín J. Smithells.- Tungsten.- Chapman and Hall LTD.- London,- Págs. 3-18, 25, 67 (1952).
- 9.- Luigi Losana y J.Ma.Ferrer.- Metallurgy. Editorial Marín, Págs. 75-83 (1960).
- 10.- Langford Kenneth.- Acabado de metales.- Madrid Aguilar, págs. 58-72 (1968).
- 11.- American Society for metals.- Metals -- Hand book.- McGraw Hill Book Co. págs. 173-180 (1961).



- 12.- Higgins Raymund A.- Metallurgy.- Editorial Continental, México, Págs.193 201 (1963).
- 13.- American Society for metals,- The -- Chemistry of the metallic elements. McGraw Hill Book Co. Págs.320, 340 - (1971).
- 14.- Dana-Hurlburtd.- Manual of Mineralogy Editorial Reverte, SA. Barcelona, España, págs. 273-287 (1960).
- 15.- Departamento de Estudios Económicos Consejo Nacional de Recursos Naturales No Renovables.- Sría. Patrimonio Nacional.- Productos Metálicos.- Revista mes de octubre de 1970, 29.
- 16.- Comisión Fomento Minero.- Tungsteno. Departamento de Estudios Económicos. febrero de 1969.
- 17.- Dirección General de Estadística.- Anuario Estadístico del Comercio Exterior de los Estados Unidos Mexicanos. Sría. de Industria y Comercio.- Volúmenes, años 1968-1974 (Enero-Abril).
- 18.- Sobordo Mercantil.- Fronteras Nvo.La redó, Pto.Veracruz, Tampico.- Volúmenes 1968-1973.- Revista diaria.
- 19.- Murray R. Spiegel.- Statistics, teory and problems.- Serie Schaum's Publishing Co.- McGraw Hill, Págs.217-227, 242-243 (1973).
- 20.- Basilio Giardina.- Manual de Estadística.- Cía.Ed. Continental, SA. México.- Págs. 321-389 (1967).
- 21.- Datos proporcionados por Siderúrgica Nacional, S.A. de C.V.- Av. Universidad y M. Laurent, México 12, D. F.

- 22.- Datos proporcionados por Focos, S.A.
Boulevard Aviación No. 123, D. F.
- 23.- Datos proporcionados por Acero Solar,
S.A.- Km. 23 Carretera Querétaro, --
Tlalnepantla, Edo. de México.
- 24.- Datos proporcionados por Fagersta de
México, S. A.- Plásticos No 22, Nau-
calpan de Juárez, Edo. de México.
- 25.- Datos proporcionados por Electrici-
dad y Química, S. A.'- Arroz No. 112
D. F.